
LANE MEDICAL LIBRARY STANFORD
C401 .R37 1889
Das Chinolin und seine Derivate ... STOR
24503290552


KATHERINE & ROBERT
LOESER THEIR BOOK


Vita Sine Literis Mors Est
KATHERINE & ROBERT
LOESER THEIR BOOK


LANE
MEDICAL
LIB
SEAL OF THE LELAND STANFORD JUNIOR UNIVERSITY
SEMPER VIRENS
1885



DAS

CHINOLIN

UND SEINE

DERIVATE.

VON

DR. ARNOLD REISSERT,
Privatdocent an der Universität Berlin.

BRAUNSCHWEIG,
DRUCK UND VERLAG VON FRIEDRICH VIEWEG UND SOHN.
1889.



INHALTSVERZEICHNISS.

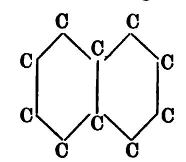
Erklärung der Abkürzungen in den Literaturangaben.

A.	**bedeutet:**	**Liebig's Annalen der Chemie.**
A. C. S.	„	**Journal of the American chemical Society.**
A. L.	„	**Atti d. R. Accademia dei Lincei.**
B.	„	**Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft.**
Bl.	„	**Bulletin de la société chimique.**
C.	„	**Comptes rendus.**
Ch.	„	**Chemical News.**
J.	„	**Journal für praktische Chemie.**
Jb.	„	**Jahresberichte der Chemie.**
M.	„	**Monatshefte für Chemie.**
Ph.	„	**Hoppe-Seyler's Zeitschrift für physiologische Chemie.**
R.	„	**Recueil des travaux chimiques des Pays-Bas.**
Z.	„	**Zeitschrift für Chemie.**

Geschlossen am 1. April 1889.

EINLEITUNG.

Zu der Gruppe der Chinolinderivate gehören im weitesten Sinne alle diejenigen chemischen Verbindungen, deren Molekel einen aus neun Kohlenstoffatomen und einem Stickstoffatom bestehenden Kern enthält, in welchem die Anordnung der Atome die gleiche ist wie im Naphtalin:



Naphtalinderivate

[1]

Chinolinderivate

Die in diesem Schema nicht in Betracht gezogenen Kohlenstoff- und Stickstoffvalenzen können nun in verschiedener Weise gesättigt sein und es entstehen so die verschiedenen engeren Gruppen, in welche sich die Chinolinderivate eintheilen lassen.

Sind die beiden Ringe des Chinolinkernes rein tertiär, d. h. werden zu der Ringbildung von jedem der dabei betheiligten Atome drei Valenzen in Anspruch genommen, so erhalten wir die **normalen Chinolinderivate**, welche sich von einer der beiden folgenden Formeln ableiten:

I. oder II.

[1] Wie das Naphtalin zwei Monoderivate bildet, so lassen sich von demselben auch zwei verschiedene Chinolinschemata ableiten, je nachdem eine α-Methingruppe oder eine β-Methingruppe durch Stickstoff ersetzt ist. Der zweite mögliche Chinolinkern von der Structur:

Wird eine der doppelten (resp. die diagonale) Bindung in den normalen Chinolinderivaten in eine einfache Bindung übergeführt, so gelangen wir zu den Dihydrochinolinderivaten. In den bisher genauer bekannten Repräsentanten dieser Körperclasse findet diese Lösung der doppelten Bindung stets in dem stickstoffhaltigen Ringe, dem Pyridinringe, statt. Diesen Verbindungen kommt daher eine der folgenden Formeln zu:

Von dem obigen Schema I. der normalen Chinoline abgeleitet:

oder

Aus dem Schema II. ergeben sich:

oder

Findet derselbe Vorgang, welcher zur Entstehung der Dihydrochinoline aus den normalen Chinolinen führt, d. h. der Uebergang einer doppelten in eine einfache Bindung, zweimal statt, so entstehen die Tetrahydrochinolinderivate. Auch hier bleibt bei den näher bekannten, namentlich bei den synthetisch erhaltenen Verbindungen in den meisten Fällen der Benzolkern unverändert und nur der Pyridinkern wird hydrirt. Wir gelangen so, gleichgültig von welchem Chinolinschema wir ausgehen, zu der Formel:

Wenn sich zwei Chinolinkerne an einander lagern in der Weise, dass eine directe Bindung zwischen einem Kohlenstoffatom oder dem Stickstoffatom des einen Kernes mit einem Kohlenstoffatom oder dem Stickstoffatom des anderen entsteht, so wird ein Dichinolylderivat erhalten. Auch diese Verbindungen vermögen in hydrirte Körper überzugehen.

In den natürlich vorkommenden Pflanzenbasen, welche man mit dem Classennamen der Alkaloïde bezeichnet, und besonders in denjenigen Körpern dieser Classe, welche aus der Chinarinde isolirt werden und

---

liegt einer Classe von Verbindungen zu Grunde, welche als Isochinoline bezeichnet worden sind. Diese Körperclasse ist am Schlusse des vorliegenden Buches anhangsweise behandelt worden.

daher „Chinaalkaloïde" heissen, nahm man bis in die neueste Zeit allgemein das Vorhandensein eines normalen und eines hydrirten Chinolinkernes an und rechnete sie daher zu den Dichinolylen im weitesten Sinne. Neuere Untersuchungen haben es wahrscheinlich gemacht, dass die Molekel der Chinaalkaloïde aus einem normalen Chinolinkern und einem mit diesem durch eine Kohlenstoffkette in Verbindung stehenden Piperidinringe besteht. Die Chinaalkaloïde werden im Zusammenhange mit anderen Pflanzenbasen abgehandelt und sind im Folgenden nur so weit berücksichtigt, als es ihre nahe Beziehung zu einigen Chinolinderivaten verlangt.

An die erwähnten Verbindungen reihen sich alsdann noch einige Körperclassen an, welche alle den Chinolinkern enthalten, in denen dieser Chinolinkern aber noch mit anderen ringförmigen Gebilden (Benzol- oder Pyridinringen) condensirt ist; und zwar findet diese Condensation stets in der Weise statt, dass der hinzutretende Ring mit einem Ringe des Chinolinkernes zwei Kohlenstoffatome gemeinsam hat, also in derselben Weise wie die höher condensirten Kohlenwasserstoffe sich vom Benzol ableiten. Diese Körperclassen sind die folgenden:

Naphtochinoline

Die Aneinanderlagerung kann natürlich auch in anderer Weise erfolgen, wie das bei der näheren Beschreibung dieser Körperclasse erörtert werden wird.

Anthrachinoline

wobei dasselbe gilt, wie bei den Naphtochinolinen.

Pyrenolin

```
                 C     C     C
               C/ \C/  \C/  \C
Acridine       |   |     |   |  .
               C\ /C\  /C\  /C
                 C     N     C
```

Ist endlich der zu dem Chinolinkern hinzutretende Ring ein Pyridinring, so entstehen die

```
                   C     C     C
                 C/ \C/  \C/  \C
Phenanthroline   |   |     |   |  .
                 C\ /C\  /C\  /C
                   N     C     N
```

Auch bei diesen hochmolecularen Körpern hat man, wie bei den Chinolinen selbst, zu unterscheiden zwischen normalen Verbindungen mit nur tertiären Ringen und zwischen Hydroverbindungen mit gemischten secundär-tertiären oder mit rein secundären Ringen.

Normale Chinolinderivate.

Wie bereits in der Einleitung erörtert wurde, leiten sich diese Verbindungen von einem Kern ab, welcher einem der beiden folgenden Schemata entspricht:

```
     C   C                    C   C
 C//  \C/  \\C            C//  \C/|\  C
 |     ||    |     oder   |     || |  ||
 C\\  /C\  //C            C\\  /C\|/  C
     C   N                    C   N
      I.                       II.
```

Welche dieser beiden Formeln die richtige ist, konnte bisher nicht festgestellt werden; das Wahrscheinlichste ist, dass einige Chinolinderivate sich von der Formel I., andere von dem Schema II. ableiten, einige Verbindungen scheinen auch in beiden Modificationen auftreten zu können. Im Folgenden ist stets diejenige Formel gewählt worden, welche nach der Synthese der in Rede stehenden Verbindung als die wahrscheinlichere erscheint.

Das Vorkommen von Chinolinderivaten in der belebten Natur ist nur ein ganz vereinzeltes. Nur eine einzige vom Chinolin sich ableitende Säure, die Kynurensäure, ist es, welche Liebig als thierisches Stoffwechselproduct auffand. Dagegen sind jene complicirten basischen Verbindungen, welche man als „Pflanzenalkaloïde" bezeichnet und aus denen sich durch Spaltung ihrer Molekel auf chemischem Wege eine Reihe von Chinolinderivaten gewinnen lässt, in der Natur sehr verbreitet.

Chinolinderivate bilden sich ferner bei der durch hohe Temperatur bewirkten Zersetzung gewisser thierischer und pflanzlicher Stoffe, daher enthält der Steinkohlentheer in nicht unbeträchtlicher Menge Chinolinbasen, und auch im Knochenöl, welches man durch trockene Destillation von Knochen erhält, kommen dieselben, wenngleich in geringerer Menge, vor.

I. Chinolin.

Das Chinolin wurde im Jahre 1842 von Gerhardt[1]) entdeckt. Er erhielt dasselbe durch Schmelzen von Cinchonin, einem in der Chinarinde enthaltenen Alkaloïde, mit Aetzkali. Im Steinkohlentheer wurde

[1]) Gerhardt, A. **42**, 310; **44**, 279.

alsdann eine Base aufgefunden, welcher man den Namen „Leukolin" beilegte, und die lange Zeit für verschieden von dem Cinchoninchinolin gehalten wurde, bis es sich herausstellte, dass beide Basen identisch seien und die Verschiedenheit ihrer Reactionen nur dadurch bedingt werde, dass das Leukolin neben Chinolin noch das nächst höhere Homologe desselben [1]), sowie eine mit dem Chinolin isomere Verbindung, das Isochinolin, enthält [2]).

Auf synthetischem Wege wurde das Chinolin in nennenswerther Ausbeute zuerst von Skraup [3]) erhalten, und zwar durch Erhitzen eines Gemenges von Anilin und Nitrobenzol mit Glycerin und concentrirter Schwefelsäure. Anlass zur Ausführung dieser Reaction gaben die Arbeiten von Gräbe [4]) über die Gewinnung des Alizarinblaus (eines complicirt zusammengesetzten Derivates des Anthrachinolins) aus Nitroalizarin, Glycerin und Schwefelsäure, sowie die von Königs [5]) angestellten Versuche zur Darstellung von Chinolin aus Nitrobenzol, Glycerin und Schwefelsäure.

Der Mechanismus der Skraup'schen Synthese lässt sich leicht verstehen, wenn man die Formeln des Anilins und des Chinolins mit einander vergleicht:

```
       CH                     CH   CH
 CH //    \ CH           CH //  \ C /  \\ CH
   |      ||               |     ||      |
 CH \\   / C             CH \\  / C \  // CH
       CH     \ NH2            CH     N
     Anilin                    Chinolin
```

Es ist ersichtlich, dass zur Ueberführung des Anilins in Chinolin an das erstere eine Substanz herantreten muss, welche eine Kette von drei Kohlenstoffatomen enthält, und zwar muss das eine Endkohlenstoffatom dieser Kette mit dem Stickstoffatom, das andere mit einem der in o-Stellung zu demselben befindlichen Kohlenstoffatome des Anilins in Bindung treten. Diese Kohlenstoffkette nun wird bei der Skraup'schen Reaction von dem Glycerin geliefert, welches zunächst unter dem Einfluss der Schwefelsäure in Wasser und Acroleïn, $CH_2:CH.CHO$, zerfällt.

Das Nitrobenzol spielt einmal die Rolle eines Oxydationsmittels, nimmt aber andererseits, indem es selbst reducirt wird, gleichfalls an der Bildung der Chinolinmolekel Theil. Man kann sich vorstellen, dass aus zwei Molekeln Anilin und einer Molekel Nitrobenzol sich dreimal der zweiwerthige Rest $C_6H_5N=$ bildet, welcher dann in der durch die folgende Gleichung illustrirten Weise mit dem Acroleïn reagirt:

---

[1]) Jacobsen u. Reimer, B. **16**, 1082. — [2]) Hoogewerff u. v. Dorp, R. **4**, 125, 285. — [3]) Skraup, M. **1**, 316; **2**, 139. — [4]) Gräbe, B. **11**, 1646. — [5]) Königs, B. **12**, 912.

$$\begin{array}{c} \text{CH} \\ \text{CH} \diagup \quad \diagdown \text{CH} \\ | \qquad \| \\ \text{CH} \diagdown \quad \diagup \text{C} \diagdown \\ \text{CH} \qquad \text{N} = \end{array} + \begin{array}{c} \text{OCH} \\ \diagdown \text{CH} \\ \| \\ \text{CH}_2 \end{array} = \begin{array}{c} \text{CH} \quad \text{CH} \\ \text{CH} \diagup \diagdown \text{C} \diagup | \diagdown \text{CH} \\ | \qquad \| \quad | \quad \| \\ \text{CH} \diagdown \diagup \text{C} \diagdown | \diagup \text{CH} \\ \text{CH} \qquad \text{N} \end{array} + H_2O.$$

Die Skraup'sche Reaction ist wegen ihrer sehr allgemeinen Anwendbarkeit von hervorragender Bedeutung. Wendet man an Stelle des Anilins substituirte Aniline an, so gelingt es, im Benzolkern in der verschiedenartigsten Weise substituirte Chinoline zu erhalten. Die einzige Bedingung zum Gelingen der Reaction ist die, dass eine Orthostellung zur Amidogruppe des Anilins frei, d. h. das an dieser Stelle befindliche Wasserstoffatom nicht substituirt sein muss, da sonst, wie leicht ersichtlich, die Schliessung des Pyridinringes nicht erfolgen kann. Man kann entweder in allen Fällen das Nitrobenzol als Oxydationsmittel für den Amidokörper beibehalten, in welchem Falle zuweilen Chinolin als Nebenproduct erhalten wird[1]), oder man ersetzt dasselbe durch die der angewandten Amidosubstanz entsprechende Nitroverbindung.

Eine zweite zur Bildung von Chinolin führende Reaction entdeckte Friedländer[2]). Derselbe studirte die Einwirkung von Aldehyden der Fettreihe auf o-Amidobenzaldehyd, $C_6H_4\begin{cases} CHO(1) \\ NH_2(2) \end{cases}$, und fand, dass bei dieser Reaction Chinolinderivate entstehen. Aus o-Amidobenzaldehyd und Acetaldehyd bildet sich unter dem Einflusse von Natronlauge Chinolin. Die Reaction verläuft in zwei Phasen; zuerst tritt der o-Amidobenzaldehyd mit dem Acetaldehyd unter Wasseraustritt zu o-Amidozimmtaldehyd zusammen:

$$C_6H_4\begin{cases} CHO + CH_3.CHO \\ NH_2 \end{cases} = C_6H_4\begin{cases} CH : CH.CHO \\ NH_2 \end{cases} + H_2O.$$

Der o-Amidozimmtaldehyd ist aber, wie Baeyer und Drewsen[3]) fanden, welche ihn durch Reduction von o-Nitrozimmtaldehyd darzustellen versuchten, nicht existenzfähig, sondern er zerfällt spontan in Wasser und Chinolin:

$$C_6H_4\begin{cases} CH = CH \\ \qquad\quad | \\ NH_2 \quad OCH \end{cases} = C_6H_4\begin{cases} CH = CH \\ \qquad\quad | \\ N = CH \end{cases} + H_2O.$$

Die Friedländer'sche Reaction gelingt, wie bereits angedeutet, auch mit anderen Aldehyden der Fettreihe und verläuft dann stets so,

---

[1]) Skraup, B. 15, 897. — [2]) Friedländer, B. 15, 2873. — [3]) Baeyer u. Drewsen, B. 16, 2207.

dass die Aldehydgruppe des o-Amidobenzaldehyds mit dem α-Kohlenstoffatom (d. h. dem der Aldehydgruppe benachbarten) des Fettaldehyds und die Aldehydgruppe des letzteren mit der Amidogruppe reagirt. Einen allgemeinen Ausdruck für diesen Vorgang geben daher die folgenden Gleichungen:

$$C_6H_4(CHO)(NH_2) + CH_2R{-}OCH = C_6H_4(CH{=}CR{-}OCH)(NH_2) + H_2O$$

$$C_6H_4(CH{=}CR{-}OCH)(NH_2) = C_6H_4\langle CH{=}CR{-}CH{=}N\rangle + H_2O.$$

Es entstehen also durch Alkylreste substituirte Chinoline, wie weiter unten ausführlich dargelegt werden wird.

Von theoretischem Interesse ist ferner die Entstehung von Chinolin beim Erhitzen von Acroleïnanilin, welche unter spontanem Austritt von Wasserstoff vor sich geht:

$$\underset{\text{Acroleïnanilin}}{C_6H_4\langle CH_2{-}CH{=}CH{-}CHOH{-}NH\rangle} = H_2O + H_2 + \underset{\text{Chinolin}}{C_6H_4\langle CH{=}CH{-}CH{=}N\rangle}$$

Diese Bildungsweise des Chinolins wurde von **Königs**[1]) aufgefunden. Derselbe[2]) entdeckte auch, dass man Chinolin erhält, wenn man die Dämpfe von Allylanilin über erhitztes Bleioxyd, welches hierbei als Oxydationsmittel fungirt, leitet. Diese Reaction beansprucht deshalb ein besonderes theoretisches Interesse, weil sie in der Chinolinreihe das Analogon zu der **Baeyer**'schen[3]) Synthese von Indol aus Aethylanilin und zu der Darstellung des Naphtalins aus Phenylbutylen nach **Aronheim**[4]) bildet, wie das durch die folgenden Gleichungen illustrirt wird:

$$\text{I.}\quad \underset{\text{Aethylanilin}}{C_6H_5\langle NH{-}CH_2{-}CH_3\rangle} + O_2 = \underset{\text{Indol}}{C_6H_4\langle CH{=}CH{-}NH\rangle} + 2H_2O.$$

---

1) Königs, B. **13**, 911. — 2) Königs, B. **12**, 453. — 3) Baeyer, B. **10**, 692. — 4) Aronheim, B. **6**, 67.

$$\text{II.}\quad C_6H_5\!\!<\!\begin{matrix}CH_3\\ \diagdown CH_2\\ |\\ \diagup\!\!\diagup CH\\ CH\end{matrix} + O_2 = C_6H_4\!\!<\!\begin{matrix}CH\\ \diagup\!\!\diagdown\!\!\diagdown CH\\ |\\ \diagup\!\!\diagup CH\\ CH\end{matrix} + 2\,H_2O.$$

Phenylbutylen — Naphtalin

$$\text{III.}\quad C_6H_5\!\!<\!\begin{matrix}CH_2\\ \diagdown\!\!\diagdown CH\\ |\\ \diagup CH_2\\ NH\end{matrix} + O_2 = C_6H_4\!\!<\!\begin{matrix}CH\\ \diagup\!\!\diagdown\!\!\diagdown CH\\ |\\ \diagup\!\!\diagup CH\\ N\end{matrix} + 2\,H_2O.$$

Allylanilin — Chinolin

Das Chinolin ist eine starke tertiäre Base, welche mit Mineralsäuren gut charakterisirte, beständige Salze bildet. Diese Salze vereinigen sich mit den meisten Salzen der Schwermetalle zu schön krystallisirenden, schwer löslichen Doppelverbindungen, welche daher zur Erkennung und Abscheidung des Chinolins benutzt werden können. Solche Doppelsalze entstehen, wenn Platinchlorid, Quecksilberchlorid, Zinnchlorür etc. zur salzsauren oder Silbernitrat zur salpetersauren Lösung von Chinolin gesetzt wird.

Als tertiäre Base charakterisirt sich das Chinolin dadurch, dass es mit den Halogenalkylen direct Additionsproducte bildet, welche sich wie andere quaternäre Ammoniumhaloïde verhalten, indem sie bei der Einwirkung feuchten Silberoxyds aber auch schon mit Alkalien in der Kälte die entsprechenden Ammoniumbasen, die Alkylchinoliniumhydroxyde, bilden. Diese quaternären Ammoniumbasen des Chinolins stellen stark alkalisch reagirende Flüssigkeiten dar, welche in ihrem gesammten chemischen Verhalten den vom Ammoniak durch Ersatz der Wasserstoffatome durch Alkyle sich ableitenden entsprechenden Basen analog sind. Sie unterscheiden sich von denselben durch ihre Unbeständigkeit und durch die Neigung, unter Verlust von Wasser in Anhydride der Form $C_9H_7NR.O.RNH_7C_9$ überzugehen[1]). Auch die Halogenverbindungen der zwei- und dreiwerthigen Alkoholradicale reagiren in derselben Weise auf Chinolin, indem so mehrere Chinolinmolekeln an einander gekettet werden. So bildet Aethylenbromid zwei Verbindungen mit Chinolin[2]):

I. $C_9H_7NBr.CH_2.CH_2Br$, Bromäthylchinolinbromid.

II. $C_9H_7NBr.CH_2.CH_2.BrNC_9H_7$, Aethylendichinolindibromid.

Mit Jodoform bildet Chinolin die Verbindung[3]):

$(C_9H_7NJ)_3:CH$, Methenyltrichinolintrijodid.

---

[1]) Bernthsen, B. **17**, 1949. Bernthsen u. Hess, B. **18**, 29. — [2]) Behrend, B. **14**, 1349. Rhoussopoulos, B. **16**, 879. — [3]) Rhoussopoulos, B. **16**, 202.

Auch Halogenalkyle, welche noch andere Substituenten in der Molekel enthalten, reagiren in derselben Weise auf Chinolin, so entsteht durch Addition von Chinolin und Monochloressigsäureäther die Verbindung[1]):

$C_9H_7NCl.CH_2.CO_2C_2H_5$, Chinolinglycocollätherchlorhydrat.

Mit Silberoxyd behandelt bildet dieser Körper unter Austritt von Alkohol und Chlorwasserstoff das Chinolinbetaïn, $C_9H_7N.CH_2.CO_2$, welches ganz dem gewöhnlichen Betaïn entspricht und welches auch aus Chinolin und Chloressigsäure direct erhalten werden kann[2]).

Auch mit Aldehyden geht das Chinolin additionelle Verbindungen ein. So bildet sich aus Chinolin und Chloral[3]) eine Substanz von der Zusammensetzung $C_9H_7N + CCl_3CHO + H_2O$. Endlich zeigt das Chinolin eine bemerkenswerthe Reactionsfähigkeit gegenüber den Phenolen, und zwar entstehen hierbei wieder directe Additionsproducte beider Componenten, welche stets eine Molekel des Phenols und so viele Chinolinmolekeln enthalten, als das Phenol Hydroxylgruppen besitzt. Mit Resorcin und Hydrochinon entstehen daher zwei isomere Verbindungen von der Formel[4]):

$$(C_9H_7N)_2 + C_6H_4(OH)_2.$$

Chinolin, C_9H_7N, bildet eine farblose, ölige Flüssigkeit vom Siedepunkt 237°. In einer Kältemischung aus Kohlensäure und Aether erstarrt es. Es ist sehr hygroskopisch und bildet mit 1½ Mol. Wasser ein Hydrat. Bei der Oxydation wird der Benzolkern zerstört und es entsteht Pyridindicarbonsäure (Chinolinsäure). Durch Reduction bildet es Tetrahydrochinolin. Die Halogene Brom und Jod bilden theils Additions- theils Substitutionsproducte. Das Chinolinjodmethylat, $C_9H_7N.CH_3J$, bildet grosse schwefelgelbe Krystalle vom Schmelzpunkt 72°, das Jodäthylat grosse blassgelbe Krystalle. Chinolinallylbromid krystallisirt in gelblichen, bei 87° schmelzenden Nadeln. Das Chlorbenzylat bildet tafelförmige Krystalle vom Schmelzpunkt 65°. Chinolinbetaïn stellt kurze, dicke, bei 171° schmelzende Krystalle dar.

Darstellung des Chinolins: Man mischt 24 g Nitrobenzol mit 38 g Anilin, 120 g Glycerin und 100 g Vitriolöl und erhitzt anfangs vorsichtig, da sonst eine sehr stürmische Reaction eintritt. Dann erhitzt man noch einige Stunden am Kühler, verdünnt hierauf mit Wasser, destillirt das Nitrobenzol ab, giebt endlich zum Rückstande Natron und destillirt auch das Chinolin mit Wasserdämpfen über. Zur Reinigung wird dasselbe fractionirt und dann durch Lösen in 6 Thlen. Alkohol und Zufügen von 1 Mol. Schwefelsäure als saures Sulfat niedergeschlagen, oder man kocht es mit Chromsäuregemisch (Skraup).

II. Monosubstitutionsproducte des Chinolins.

Die Isomerie der einfach substituirten Chinolinderivate gestaltet sich viel complicirter, als diejenige der vom Benzol oder Naphtalin derivirenden Substanzen. Während aus dem Benzol durch Ersatz eines Wasser-

[1]) Rhoussopoulos, B. 15, 2006. — [2]) v. Gerichten, B. 15, 1254. — [3]) Rhoussopoulos, B. 16, 881. — [4]) Hock, B. 16, 886.

stoffatoms durch das Atom oder den Atomcomplex x nur ein Körper von der Zusammensetzung C_6H_5x entsteht und während das Naphtalin nur zwei Isomere der Formel $C_{10}H_7x$ liefert, lassen sich vom Chinolin nicht weniger als sieben verschiedene Verbindungen ableiten, welche die Zusammensetzung C_9H_6Nx haben. Diese Mannigfaltigkeit rührt daher, dass im Chinolin die sämmtlichen sieben Wasserstoffatome eine verschiedene Function haben, d. h. Stellungen in Beziehung zum Stickstoff einnehmen, welche sich durch Drehung des Chinolinschemas nicht in einander überführen lassen. Eine Nomenclatur zur Bezeichnung der Stellungsisomeren in der Chinolinreihe ist nicht mit derselben Allgemeinheit acceptirt worden, wie etwa in der Benzolreihe. Ein Versuch zur Einführung einer allgemeinen Benennungsweise wurde von Baeyer[1]) gemacht, doch hat sich derselbe bisher nicht allgemeine Anerkennung zu verschaffen vermocht. Im Folgenden werden die aus untenstehendem Schema ohne weitere Erklärung ersichtlichen Zeichen zur Kennzeichnung der verschiedenen chemischen Orte im Chinolin verwendet werden[2]):

ana γ
p β
m α
o N

Zur Ortsbestimmung in der Chinolinreihe dient als allgemein anwendbares Mittel die Oxydation. Bei energischer Oxydation von Chinolinderivaten wird einer der dieselben constituirenden Ringe gespalten und man erhält entweder wie beim Chinolin selbst ein substituirtes Pyridin oder ein substituirtes Benzolderivat. Während z. B. das Chinolin eine α-β-Pyridindicarbonsäure von der Constitution:

CH
CH C.CO_2H
CH C.CO_2H,
N

die Chinolinsäure, liefert, erhält man durch Oxydation des Chinaldins oder α-Methylchinolins die Acetanthranilsäure:

C_6H_4 CO_2H
NHCO.CH_3

In analoger Weise werden die Halogenalkyladditionsproducte des Chinolins bei der Oxydation in substituirte Formylanthranilsäuren verwandelt.

---

1) Baeyer, B. 17, 960. — 2) O. Fischer, B. 17, 755 Anm.

Es ist ersichtlich, dass hierdurch ohne Weiteres die Frage beantwortet werden kann, ob sich die substituirende Gruppe im Benzol- oder im Pyridinkern des Chinolinderivates befindet. Die genauere Bestimmung des Ortes, welchen der Substituent einnimmt, wird sich in den Fällen meist ausführen lassen, wo derselbe sich noch in dem nach der Oxydation restirenden Ringe befindet, indem alsdann die in der Benzol- resp. Pyridinreihe bekannten Bestimmungsmethoden Anwendung finden können. Wird jedoch der Ring, in welchem sich der Substituent befand, bei der Oxydation zerstört, so wird sich der Ort, den er einnimmt, im Allgemeinen schwer ermitteln lassen.

In einer grossen Reihe von Fällen lässt sich die Stellung des Substituenten direct aus der Structur der bei der Synthese (wo es sich um eine solche handelt) verwandten Ausgangsmaterialien ableiten, doch gelten auch hier gewisse Einschränkungen. Bei Anwendung der Skraup'schen Synthese auf substituirte Aniline gestaltet sich diese Bestimmung folgendermaassen. Ein Orthoderivat des Anilins liefert stets ein Orthoderivat des Chinolins, ein Paraderivat des Anilins stets ein Paraderivat des Chinolins, ein Metaderivat des Anilins dagegen kann sowohl ein Meta- als auch ein Anachinolinderivat bilden, wie das aus folgenden Formeln ersichtlich ist:

x NH_2 giebt x N

x NH_2 giebt x N

x NH_2 gleich x NH_2 giebt entweder x N oder x N

Zur Bestimmung, ob ein aus einem metasubstituirten Anilin entstehendes Chinolinderivat der Metareihe oder der Anareihe angehört, schlägt man, abgesehen von der Methode der Ueberführung des fraglichen Körpers in einen solchen von bekannter Constitution, den folgenden Weg

ein. Man wählt als Ausgangsmaterial ein Anilinderivat von einer der folgenden Formeln:

x, y, NH_2 — I. oder x, y, NH_2 — II.

Es ist ersichtlich, dass aus dem Körper I. nur ein Chinolinderivat entstehen kann, welches den Substituenten x in der Metastellung, aus II. nur ein solches, welches denselben in der Anastellung enthält. Ist nun y ein Atom oder eine Gruppe, die sich durch Wasserstoff ersetzen lässt, so kann man aus I. ein der Metareihe angehöriges Chinolinderivat, C_9H_6Nx, aus II. das entsprechende Anaderivat erhalten und nun durch Vergleich mit der fraglichen Substanz deren Constitution ermitteln [1]).

Aus den bisher gemachten Erfahrungen hat sich die Regel ergeben, dass bei Anwendung des Skraup'schen Verfahrens aus solchen metasubstituirten Anilinen, welche ausser der Amidogruppe einen Substituenten mit positiven Eigenschaften enthalten, Chinolinderivate der Metareihe, aus denjenigen Anilinen, welche ein negatives Radical in der Metastellung enthalten, dagegen Anaderivate des Chinolins in überwiegender Menge entstehen [2]).

Die besprochenen Verhältnisse werden noch dadurch complicirt, dass die Anaderivate des Chinolins in zwei isomeren Modificationen existiren, die man als eigentliche ana- und als pseudoana-Verbindungen bezeichnet hat. Diese nähere Isomerie erklärt sich durch die Annahme, dass in der einen dieser Verbindungen der Pyridinring die benzolähnliche Structur, in der anderen den symmetrischen Bau besitze, eine Annahme, die durch die Thatsache gerechtfertigt wird, dass beide Verbindungen dasselbe Tetrahydroderivat liefern [3]):

x CH, CH, CH, N und x CH, CH, CH, N

müssen beide geben:

x CH_2, CH_2, CH_2, NH

[1]) Skraup u. Brunner, M. 7, 139. Tortelli, A. L. 1886, 523. — [2]) Lellmann u. Alt, A. 237, 307. — [3]) Lellmann u. Lange, B. 20, 1446, 3084. Lellmann, B. 20, 2172.

Chinolinsulfosäuren.

Die Chinolinsulfosäuren, $C_9H_6NSO_3H$, sind starke Säuren, welche meist gut krystallisirende Salze liefern. Die Baryumsalze werden auf Grund ihrer verschiedenen Löslichkeit dazu benutzt, aus einem Gemenge der Sulfosäuren die einzelnen Isomeren von einander zu trennen.

Neben dem durch den Eintritt der Sulfogruppe in die Chinolinmolekel hervorgerufenen sauren Charakter besitzen diese Substanzen jedoch auch noch die basische Natur der Chinolinabkömmlinge, wenn auch in sehr abgeschwächtem Maasse. Die freien Säuren haben nicht mehr die Fähigkeit, die dem Chinolin eigen ist, Additionsproducte mit den Halogenalkylen zu bilden, wenn man jedoch ihre Silbersalze mit Halogenalkylen erhitzt, so bilden sich an Stelle der zu erwartenden Säureäther Chinolinsulfobetaïne[1]):

$$C_9H_6NSO_3Ag + C_2H_5J = AgJ + C_9H_6\overline{NC_2H_5SO_3}.$$

Diese Betaïne reagiren nicht weiter gegen Halogenalkyle. Nur die o-Chinolinsulfosäure weicht von den anderen ab, indem sie kein Betaïn zu bilden vermag.

Beim Schmelzen ihrer Alkalisalze mit Aetzalkalien liefern die Chinolinsulfosäuren Oxychinoline, mit Cyankalium erhitzt, bilden sie Cyanchinoline.

Zur Darstellung der Chinolinsulfosäuren sind zwei Wege bekannt, welche jedoch beide nur zu den im Benzolkern substituirten Chinolinen führen. Chinolinsulfosäuren, welche die Sulfogruppe im Pyridinkern enthalten, sind bisher nicht dargestellt worden.

Die erste der beiden genannten Methoden besteht in der Anwendung der Skraup'schen Reaction auf Amidobenzolsulfosäuren; so entsteht aus der Sulfanilsäure (p-Amidobenzolsulfosäure) p-Chinolinsulfosäure[2]), aus der m-Amidobenzolsulfosäure eine ana-Chinolinsulfosäure[3]), welche als ps-ana-Chinolinsulfosäure bezeichnet worden ist[4]).

Der zweite Weg zur Darstellung der Chinolinsulfosäuren besteht in der directen Einwirkung von Schwefelsäure auf Chinolin. Beim Erhitzen von Chinolin mit rauchender Schwefelsäure entsteht ein Gemenge von o- und ana-Chinolinsulfosäure, deren relative Mengen von der Temperatur und dem Anhydridgehalt der Schwefelsäure in der Weise abhängig sind, dass höhere Temperatur und grösserer Gehalt an Schwefelsäureanhydrid die Bildung der Anasäure begünstigen[5]). Wendet man sehr

---

[1]) Claus u. Happ, B. 18, 366. Claus, B. 18, 1308. Claus u. Stegelitz, B. 19, 920. Claus u. Küttner, B. 19, 925. Claus, J. 37, 258. — [2]) Happ, B. 17, 191. O. Fischer u. Willmack, B. 17, 440. — [3]) Lellmann u. Lange, B. 20, 1446, 3084. — [4]) Lellmann, B. 20, 2176. — [5]) Lubavin, A. 155, 310. La Coste, B. 15, 196. Bedall u. O. Fischer, B. 15, 683. O. Fischer u. Riemerschmied, B. 15, 1979. Riemerschmied, B. 16, 721. O. Fischer u. Körner, B. 17, 765.

hohe Temperaturen (300°) an, so bildet sich keine der genannten Säuren, sondern ausschliesslich, jedenfalls in Folge einer Wanderung der Sulfogruppe, p-Chinolinsulfosäure[1]). Auch die oben erwähnte ps-ana-Chinolinsulfosäure kann durch Sulfuriren von Chinolin neben der o-Säure erhalten werden[2]). Das Auftreten von m-Säure ist bisher nicht nachgewiesen worden. p-Chinolinsulfosäure entsteht auch durch Sulfuriren von Cinchoninsäure (γ-Chinolincarbonsäure) unter Abspaltung der in dieser Säure enthaltenen Carboxylgruppe[3]).

o-Chinolinsulfosäure, $C_9H_6NSO_3H$, bildet farblose, monokline, wasserfreie Säulen, die in Wasser sehr schwer löslich sind. Das Kalksalz enthält 9 Mol. Wasser. Der Aethyläther krystallisirt in farblosen, zu Büscheln gruppirten Nadeln vom Schmelzpunkt 66°. Das Chlorid, $C_9H_6NSO_2Cl$, aus der Säure mit Phosphorpentachlorid erhalten, bildet Nadeln vom Schmelzpunkt 124°.

p-Chinolinsulfosäure, $C_9H_6NSO_3H + 1\frac{1}{2}$ aq., bildet farblose, lichtbrechende, glänzende, harte Nadeln, das Baryumsalz krystallisirt in Blättchen, das Silbersalz in feinen, weissen Nadeln; aus dem Ammonsalz entsteht mit Silbernitrat ein saures Salz: $2(C_9H_6NSO_3Ag) + C_9H_6NSO_3H$. Das p-Chinolinäthylsulfobetaïn hat die Zusammensetzung $C_9H_6N(C_2H_5).SO_3 + 2H_2O$; p-Chinolinbenzylsulfobetaïn, $C_9H_6N(C_7H_7)SO_3 + 2H_2O$, bildet grosse, glänzende, monosymmetrische Krystalle; beide Verbindungen addiren Jodjodkalium.

ana-Chinolinsulfosäure, $C_9H_6NSO_3H$, krystallisirt wasserfrei, ist in Wasser schwer löslich.

ps-ana-Chinolinsulfosäure, $C_9H_6NSO_3H + H_2O$, bildet farblose Nadeln oder durchsichtige, monosymmetrische Prismen, das Kalksalz enthält 4 Mol. Krystallwasser, das Baryumsalz gleichfalls. Das Sulfamid, $C_9H_6NSO_2NH_2$, schmilzt bei 119°. Das ps-ana-Chinolinäthylsulfobetaïn hat den Schmelzpunkt 275°.

Oxychinoline.

Von den theoretisch möglichen sieben hydroxylirten Chinolinen, C_9H_6NOH, sind nur sechs bekannt. Es sind das die sämmtlichen vier im Benzolkern substituirten Isomeren, ferner das α-Oxychinolin oder Carbostyril und endlich eine Substanz, welche den Namen Kynurin führt und deren Constitution nur insoweit bekannt ist, als man weiss, dass es die Hydroxylgruppe im Pyridinkern enthält; es muss mithin das β- oder γ-Oxychinolin sein.

Die Oxychinoline zeigen ganz das Verhalten der Phenole in der Benzolreihe. Sie bilden mit den Metallen Salze, aus denen durch Einwirkung von Halogenalkylen die Aether dargestellt werden. Sie lösen sich daher in Aetzalkalien und werden durch Kohlensäure aus diesen Lösungen wieder gefällt. Während sie so einerseits die Natur schwacher Säuren zeigen, sind sie auch noch mit schwach basischen Eigenschaften begabt, indem sie, wie das Chinolin selbst, mit Säuren Salze geben, die

[1]) v. Georgiewics, M. 8, 577, 639. — [2]) La Coste u. Valeur, B. 20, 95. Lellmann, B. 20, 2172. — [3]) v. Georgiewics, M. 8, 644.

jedoch meist schon durch Wasser zerlegt werden. Die Alkoholnatur der Oxychinoline zeigt sich endlich in ihrer Fähigkeit, mit Säurechloriden oder -anhydriden die Ester dieser Säuren zu bilden.

Die im Benzolkern hydroxylirten Chinoline besitzen ferner gleich den Phenolen in der Benzolreihe die Fähigkeit, mit Diazoverbindungen zu Azofarbstoffen sich zu vereinigen. So bilden o- und p-Oxychinolin mit Diazobenzolchlorid Verbindungen von der Formel:

$$C_6H_5 . N : N . C_9H_6NOH,$$

welche orangerothe Farbstoffe darstellen. In derselben Weise bilden sich mit den substituirten Diazobenzolen und mit Diazonaphtalin Azoverbindungen, welche theils rothe, theils gelbe bis braune Farbstoffe sind [1]).

Eine besondere Stellung nimmt unter den Oxychinolinen das Carbostyril (α-Oxychinolin) ein. Im Carbostyril ist die Hydroxylgruppe zu allen den Reactionen befähigt, welche wir soeben kennen gelernt haben, ausserdem aber zeigt dasselbe noch insofern ein besonderes Verhalten, als durch das benachbarte Stickstoffatom das Wasserstoffatom der Hydroxylgruppe eine grössere Beweglichkeit erlangt hat und bald an das Sauerstoffatom, bald an das Stickstoffatom gebunden zu sein scheint. Das Carbostyril tritt also in zwei Formen auf, welche man als Carbostyril und ps-Carbostyril bezeichnet:

CH, CH, COH, N

Carbostyril

CH, CH, CO, NH

ps-Carbostyril

Es ist ersichtlich, dass die Pseudoform eigentlich als ein α-Ketoderivat des Dihydrochinolins

CH, CH, CH_2, NH

aufzufassen ist, doch werden seine Verbindungen aus praktischen Rücksichten schon hier abgehandelt werden. Die Eigenthümlichkeit des Carbostyrils, in zwei metameren Formen aufzutreten, zeigt sich am deutlichsten bei seiner Aetherificirung. Lässt man auf freies Carbostyril Natriumalkoholat und Halogenalkyl einwirken, so bilden sich die am Stickstoff substituirten ps-Carbostyrile der Form:

---

[1]) O. Fischer u. Renouf, B. **17**, 1642. Mathëus, B. **21**, 1642.

CH
CH
CO ,
N.R

wendet man dagegen das Silbersalz des Carbostyrils an und digerirt dasselbe mit Jodalkyl, so entstehen die normalen Aether des Carbostyrils[1]):

CH
CH
CO.R .
N

Diese beiden isomeren Reihen von Verbindungen unterscheiden sich dadurch, dass nur die normalen Aether durch Alkali verseifbar sind.

Bei der Einwirkung von Phosphorpentachlorid bilden alle Oxychinoline die ihnen entsprechenden Chlorchinoline. Während aber die Chloratome dieser letzteren im Allgemeinen sehr fest gebunden sind, ähnlich wie in den gechlorten Benzolen, so lässt sich das Chloratom in dem aus Carbostyril erhaltenen α-Chlorchinolin sehr leicht durch andere Atome und Atomgruppen substituiren. Schon beim Kochen mit verdünnter Salzsäure wird Carbostyril regenerirt[1]), während die Alkalialkoholate die normalen Aether des Carbostyrils liefern[2]):

$$C_9H_6NCl + H_2O = C_9H_6NOH + HCl$$
$$C_9H_6NCl + C_2H_5ONa = C_9H_6NOC_2H_5 + NaCl.$$

Zur Ueberführung der Oxychinoline in Chinolin, sowie überhaupt zur Eliminirung der Sauerstoffatome aus sauerstoffhaltigen Chinolinderivaten hat man die betreffende Verbindung mit Zinkstaub gemengt in einer Röhre im Kohlensäure- oder Wasserstoffstrome zu erhitzen. Durch Reduction der Oxychinoline in siedender alkoholischer Lösung mit Natrium gelangt man zum Tetrahydrochinolin. Um das Carbostyril in Chinolin überzuführen, kann man auch zunächst das α-Chlorchinolin darstellen und in diesem durch Behandeln mit Natriumamalgam oder mit Jodwasserstoff und Phosphor das Chloratom durch Wasserstoff ersetzen.

Zur Gewinnung der im Benzolkern hydroxylirten Chinoline lassen sich ganz analoge Methoden anwenden, wie zur Darstellung der Phenole in der Benzolreihe. Man erhält dieselben:

1. Durch Schmelzen der Chinolinsulfosäuren mit Aetzalkalien. Hierbei entsteht aus ana-Chinolinsulfosäure und ps-ana-Chinolinsulfosäure dasselbe ana-Oxychinolin[3]).

---

[1]) Friedländer u. Weinberg, B. 18, 1528. Friedländer u. Müller, B. 20, 2009. — [2]) Friedländer u. Ostermaier, B. 15, 332. — [3]) Bedall u. O. Fischer, B. 14, 443, 1366. O. Fischer u. Riemerschmied, B. 15, 1979.

2. Durch Umwandlung der Amidochinoline in Diazoverbindungen und Kochen derselben mit Wasser [1]).

3. Durch Abspaltung der Carboxylgruppe in den Oxychinolincarbonsäuren. Diese Umwandlung erzielt man durch Erhitzen der freien Säuren oder ihrer Kalksalze oder Silbersalze [2]).

4. Als vierte Darstellungsweise der Oxychinoline reiht sich hier die Einwirkung von Nitrobenzol, Glycerin und Schwefelsäure (nach Skraup) auf Amidophenole an. Aus m-Amidophenol entsteht hierbei hauptsächlich das m-Oxychinolin [3]). Aus den Aethern der Amidophenole lassen sich in derselben Weise die Aether der Oxychinoline erhalten [4]). Der Methyläther des p-Oxychinolins entsteht ausser nach den angeführten Methoden auch beim Schmelzen von Chinin mit Aetzkali. Cinchonin bildet unter denselben Bedingungen Chinolin, woraus hervorgeht, dass das Chinin als ein p-methoxylirtes Cinchonin anzusehen ist [5]).

Von den angeführten Methoden zur Gewinnung der im Benzolkern hydroxylirten Chinoline lässt sich nur eine, nämlich die Abspaltung der Carboxylgruppe aus Oxychinolincarbonsäuren, auch für die im Pyridinkern substituirten Oxychinoline verwerthen; so bilden die verschiedenen α-Oxychinolincarbonsäuren Carbostyril [6]). Weit wichtiger als diese Gewinnungsweise des Carbostyrils ist jedoch seine Synthese aus o-Nitrozimmtsäure. Diese Reaction, welche von Chiozza [7]) aufgefunden wurde, ist eine der ältesten Methoden zur Gewinnung von der Chinolinreihe angehörenden Körpern. Zur Darstellung des Carbostyrils aus o-Nitrozimmtsäure unterwirft man letztere der reducirenden Einwirkung von Schwefelammonium und erhält so o-Amidozimmtsäure:

$$C_6H_4\begin{cases} CH:CH.CO_2H \\ NO_2 \end{cases} + 3H_2 = C_6H_4\begin{cases} CH:CH.CO_2H \\ NH_2 \end{cases} + 2H_2O.$$

Die o-Amidozimmtsäure aber spaltet beim Erhitzen sehr leicht Wasser ab unter Bildung von Carbostyril:

[Strukturformel: Benzolring mit CH=CH–COOH und NH₂] $= H_2O +$ [Strukturformel: Chinolinring mit CH, CH, COH, N]

O. Fischer, B. 16, 712. Riemerschmied, B. 16, 721. Happ, B. 17, 193. Farbwerke Höchst a. M., B. 17, R. 147. Lellmann, B. 20, 2175. — [1]) Skraup, M. 2, 532. — [2]) Weidel u. Cobenzl, M. 1, 862. Weidel, M. 2, 515. Skraup, M. 4, 696. — [3]) Skraup, M. 3, 536 bis 559. Bedall und O. Fischer, B. 15, 684. Wurtz, C. 96, 1269. — [4]) Skraup, M. 3, 544. — [5]) Butlerow u. Wischnegradsky, B. 12, 2094. — [6]) Königs u. Körner, B. 16, 2153. Friedländer u. Göhring, B. 17, 460. — [7]) Chiozza, A. 83, 17.

Diese Synthese ist nicht nur auf die o-Nitrozimmtsäure selbst, sondern auch auf deren Derivate anwendbar, und zwar sind es nicht nur die im Benzolkern, sondern auch die in der Kohlenstoffseitenkette substituirten o-Nitrozimmtsäuren, welche in der genannten Weise reagiren. Eine besondere Wichtigkeit hat die Carbostyrilsynthese dadurch erlangt, dass sie die Erkennung der Constitution des Chinolins wesentlich gefördert hat. Nachdem man erkannt hatte, dass das Carbostyril in naher Beziehung zum Chinolin steht, musste auch für letzteres, ebenso wie es für das Carbostyril als Anhydrid der o-Amidozimmtsäure ohne Weiteres ersichtlich war, die naphtalinähnliche Structur angenommen werden [1]).

Die Chiozza'sche Synthese ist später vielfach modificirt worden, indem bald andere Reductionsmittel an Stelle des Schwefelammoniums in Anwendung kamen [2]), bald auch das intermediäre Product der Reaction, die o-Amidozimmtsäure oder ihre Derivate zum Ausgangspunkt gewählt wurden [3]).

Eine andere Methode zur Gewinnung des Carbostyrils, welche sich ihrer Einfachheit wegen besonders empfiehlt, besteht in der Einwirkung von Chlorkalk oder von freier, unterchloriger Säure auf Chinolin. Kocht man Chinolin mit einer Chlorkalklösung, so bildet sich unter glattem Eintritt eines Sauerstoffatoms in die Chinolinmolekel Carbostyril; arbeitet man dagegen in borsaurer Lösung, so entsteht zunächst ein Körper von folgender Constitution:

CH
CH
CO
NCl

n-Chlor-ps-carbostyril

Dieser Körper, welcher, in absolut alkoholischer Lösung erhitzt, eine eigenthümliche Umwandlung in p-Chlorcarbostyril erleidet, wird beim Kochen mit Alkalien in Carbostyril umgewandelt [4]):

$$C_6H_4\left\langle\begin{matrix}CH=CH\\ NCl-CO\end{matrix}\right. + KOH = C_6H_4\left\langle\begin{matrix}CH=CH\\ N=COH\end{matrix}\right. + KOCl.$$

Endlich ist das Carbostyril erhalten worden aus dem Anhydrid der o-Hydrazinzimmtsäure:

[1]) Baeyer, B. 12, 460. — [2]) Friedländer u. Ostermaier, B. 14, 1916. Morgan, Ch. 36, 269. Kühner, Z. 1865, 1. — [3]) Baeyer, B. 13, 115. Tiemann u. Oppermann, B. 13, 2570. Friedländer u. Weinberg, B. 15, 1422. — [4]) Erlenmeyer und Rosenheck, B. 18, 3295; 19, 489. Einhorn u. Lauch, B. 19, 53; A. 243, 342.

CH
CH
CO
N.NH$_2$

durch Einwirkung von salpetriger Säure [1]).

Das sechste der bisher erhaltenen Oxychinoline, das Kynurin, entsteht aus der von Liebig aus dem Hundeharn isolirten Kynurensäure (Oxychinolincarbonsäure) durch Kohlensäureabspaltung [2]). Auch unter den Oxydationsproducten des Cinchonins ist das Kynurin aufgefunden worden [3]). Es bildet sich hier als secundäres Product aus der zuerst entstandenen Cinchoninsäure.

α-Oxychinolin, C_9H_6NOH, Carbostyril, bildet grosse, weisse Prismen vom Schmelzpunkt 199 bis 200°, sublimirt unzersetzt. Mit alkalischer Permanganatlösung oxydirt, geht es in Isatin über. Die Alkalisalze krystallisiren aus den Lösungen des Carbostyrils in überschüssigem Alkali in silberglänzenden Blättchen. Der Methyläther (aus α-Chlorchinolin) ist ein farbloses, bei 246 bis 247° siedendes Oel, der Aethyläther ist gleichfalls flüssig und siedet bei 255 bis 256°. Der Phenyläther krystallisirt in glänzenden Blättchen, die bei 68 bis 69° schmelzen.

Darstellung des Carbostyrils: Man kocht Chinolin mit einem grossen Ueberschuss von nicht zu concentrirter Chlorkalklösung in einem geräumigen Kolben, bis die eintretende heftige Reaction vorüber ist. Aus dem Filtrat krystallisirt fast reines Carbostyril aus.

ps-Carbostyrilderivate:

n-Methyl-ps-carbostyril [4]), $C_9H_6N.CH_3.O$, bildet feine, weisse Nadeln vom Schmelzpunkt 71,5°. n-Aethyl-ps-carbostyril krystallisirt in glänzenden, weissen Nädelchen vom Schmelzpunkt 53 bis 55°. n-Chlor-ps-carbostyril, $C_9H_6N.Cl.O$, Schmelzpunkt 112°. n-Amido-ps-carbostyril, $C_9H_6N(NH_2)O$, ist das o-Hydrazinzimmtsäureanhydrid.

? Oxychinolin, C_9H_6NOH, Kynurin, glänzende, monokline Prismen, bei plötzlichem Ausscheiden Nadeln mit 3 Mol. Krystallwasser, wasserhaltig schmilzt es bei 52°, wasserfrei bei 201°. Durch Eisenchlorid wird es schwach carminroth gefärbt.

o-Oxychinolin, C_9H_6NOH, bildet lange, glasglänzende, prismatische Nadeln vom Schmelzpunkt 75 bis 76°, siedet bei 257 bis 260°, ist mit Wasserdämpfen leicht flüchtig, mit Eisenvitriol giebt die wässerige Lösung eine röthliche Färbung, später einen schwarzen Niederschlag, mit Eisenchlorid eine intensiv grüne Färbung. Der Methyläther, $C_9H_6NOCH_3$, ist ein hellgelbes, schwach röthlichblau fluorescirendes, unzersetzt destillirbares und mit Wasserdämpfen flüchtiges Oel, Siedepunkt 265 bis 268°. Der Aethyläther bildet, mit Wasser destillirt, zolllange, weiche, weisse Nadeln, er ist mit Wasserdämpfen schwer flüchtig, siedet bei 285 bis 287°. Der Benzoësäureester,

---

[1]) E. Fischer, B. 14, 481. E. Fischer und Kuzel, A. 221, 279. — [2]) Schmiedeberg u. Schultzen, A. 164, 158. Kretschy, M. 4, 156; 5, 16. — [3]) Skraup, M. 7, 517; 9, 783. — [4]) Die am Stickstoff substituirten Hydrochinoline werden mit dem Index n- versehen.

$C_9H_6NOCOC_6H_5$, bildet glänzende Krystalle vom Schmelzpunkt 118 bis 119°; die Acetylverbindung ist ein gelbliches Oel vom Siedepunkt 280°.

m-Oxychinolin, C_9H_6NOH, schmilzt bei 235 bis 238°, ist mit Wasserdämpfen schwer flüchtig und giebt mit Eisenchlorid eine schwach röthliche Färbung. Das Benzoylderivat bildet farblose Prismen, die bei 88 bis 89° schmelzen.

p-Oxychinolin, C_9H_6NOH, schmilzt bei 193°, siedet oberhalb 360°. Der Methyläther, $C_9H_6NOCH_3$, p-Chinanisol, ist ölig. Das Acetylderivat bildet farblose Krystalle vom Schmelzpunkt 36 bis 38°, siedet bei 298°.

ana-Oxychinolin, C_9H_6NOH, krystallisirt in langen, weichen, seideglänzenden Nadeln vom Schmelzpunkt 224 bis 228°. Der Methyläther siedet bei 275°.

Thiochinolin.

Die den Mercaptanen entsprechenden Verbindungen in der Chinolinreihe sind bisher nur wenig untersucht worden. Sie zeigen ganz ähnliche Eigenschaften wie die Thiophenole und entstehen auch ganz in derselben Weise wie jene durch Erhitzen der Oxychinoline mit Phosphorpentasulfid. Von den vom Chinolin durch Ersatz eines Wasserstoffatoms durch die Gruppe SH sich ableitenden isomeren Thiochinolinen ist nur die α-Verbindung bekannt. Dieselbe entsteht aus Carbostyril nach der angegebenen Methode. Bei der Einwirkung von Alkylhaloïden auf die Metallsalze dieses Mercaptans entstehen seine Aether, durch Einwirkung von Wasserstoffsuperoxyd gelangt man zu dem entsprechenden Disulfid [1]:

$$2\,C_9H_6NSH + H_2O_2 = C_9H_6NS.SNH_6C_9 + 2\,H_2O.$$

α-Thiochinolin, C_9H_6NSH, bildet gelbe Blättchen vom Schmelzpunkte 174°, löst sich in Säuren und Alkalien, färbt Seide, Wolle und Baumwolle gelb. Bei der Einwirkung von Jodäthyl auf die freie Verbindung findet directe Addition statt, bei Anwendung des Natriummercaptids entsteht der Aethyläther, $C_9H_6NSC_2H_5$, derselbe ist ölig. Das α-α-Dichinolyldisulfid, $C_9H_6NS.SNH_6C_9$, krystallisirt in glänzenden, weissen Blättchen vom Schmelzpunkt 137°.

Cyanchinoline.

Die Cyanchinoline, C_9H_6NCN, stellen schwach basische Körper dar, die unzersetzt destillirbar sind. Man erhält sie durch Schmelzen von Chinolinsulfosäuren oder deren Kalisalzen mit Cyankalium oder Ferrocyankalium, wobei eine Reaction in dem Sinne stattfindet, dass die Sulfogruppe durch die Cyangruppe ersetzt wird:

$$C_9H_6NSO_3K + CNK = C_9H_6NCN + SO_3K_2.$$

Die Cyangruppe nimmt bei dieser Reaction im Allgemeinen dieselbe Stelle ein, welche die Sulfogruppe inne hatte, nur die o-Chinolinsulfo-

---

[1] Roos, B. 21, 620.

säure liefert neben dem ihr entsprechenden o-Cyanchinolin wechselnde Mengen von ana-Cyanchinolin, da bei der hohen Reactionstemperatur, welche man anwenden muss, eine theilweise Umlagerung der o- in die ana-Verbindung stattfindet [1]). Das ana-Cyanchinolin ist auch aus ana-Amidochinolin durch Diazotiren und Behandeln des Diazokörpers mit Kaliumkupfercyanür nach der von Sandmeyer aufgefundenen Methode dargestellt worden [2]). Die wichtigste Reaction der Cyanchinoline besteht in ihrer Umwandlung in Chinolincarbonsäuren, welche man dadurch erreicht, dass man die Cyanide im geschlossenen Rohr mit rauchender Salzsäure erhitzt. Es geht alsdann folgende Reaction vor sich:

$$C_9H_6NCN + 2H_2O + HCl = C_9H_6NCO_2H + NH_4Cl.$$

Cyanchinoline, welche die Cyangruppe im Pyridinkern enthalten, sind nicht bekannt, sondern nur die den bekannten Sulfosäuren entsprechenden Verbindungen, das o-, p-, ana- und ps-ana-Cyanchinolin [3]).

Cyanchinoline, $C_9H_6N.CN$:

o-Cyanchinolin schmilzt bei 84° und siedet über 360°.

p-Cyanchinolin bildet kleine, gelbliche Warzen, sublimirt in Nadeln, schmilzt bei 131°. In Salzsäure löst es sich mit intensiv rother Farbe.

ana-Cyanchinolin krystallisirt in glänzenden Nadeln vom Schmelzpunkt 87 bis 88°.

ps-ana-Cyanchinolin bildet farblose, feine Nadeln vom Schmelzpunkt 70°, es ist wasserhaltig ($1^1/_2$ Mol.), die wasserfreie Verbindung schmilzt bei 89°.

Nitrochinoline.

Durch den Eintritt einer Nitrogruppe in die Chinolinmolekel wird der basische Charakter derselben nur sehr wenig abgeschwächt, die Nitrochinoline kennzeichnen sich dadurch als basische Verbindungen, dass sie sich in Säuren leicht zu Salzen lösen und dass sie noch die Fähigkeit besitzen, Halogenalkyle zu addiren.

Es sind die vier im Benzolkern durch die Gruppe NO_2 substituirten Chinoline bekannt. Dieselben entstehen nach folgenden Methoden:

1. Durch directes Nitriren von Chinolin mit einem Gemenge von Salpetersäure und concentrirter Schwefelsäure werden o- und ana-Nitrochinolin gleichzeitig erhalten [4]).

2. Die Anwendung der Skraup'schen Methode auf die Nitraniline verläuft nicht so einfach, wie bei den durch andere Reste substituirten Anilinen, weil hier durch Reduction der Nitrogruppe die Möglichkeit der

[1]) O. Fischer, B. 15, 1979. O. Fischer u. Körner, B. 17, 765. — [2]) Freydl, M. 8, 580. — [3]) Bedall u. O. Fischer, B. 14, 2574; 15, 683. La Coste, B. 15, 196. O. Fischer u. Willmack, B. 17, 440. O. Fischer u. Körner, B. 17, 765. Lellmann u. Reusch, B. 21, 397. — [4]) Weidel, A. 173, 76. Königs, B. 12, 449, 450. Skraup, M. 2, 532. Claus und Kramer, B. 18, 1243. Freydl, M. 8, 580.

Anlagerung von zwei Pyridinringen an den Benzolkern gegeben ist. Es entstehen so die weiter unten beschriebenen Phenanthroline. Die drei isomeren Nitraniline verhalten sich jedoch bei dieser Reaction durchaus verschieden von einander; o-Nitranilin liefert nur o-Nitrochinolin ohne eine Spur eines Phenanthrolins [1]), p-Nitranilin bildet als Hauptproduct p-Nitrochinolin neben kleinen Mengen ps-Phenanthrolin [2]) und Metanitranilin lässt bei der Ausführung der Skraup'schen Synthese in der gewöhnlichen Weise nur Phenanthrolin [3]) entstehen, dagegen gelingt es durch Zusatz eines Oxydationsmittels (Pikrinsäure), welches die Reduction der Nitrogruppe verhindert, aus dem m-Nitranilin auch das m-Nitrochinolin zu gewinnen [4]).

3. Lässt man rauchende Salpetersäure auf o-Chinolinsulfosäure einwirken, so findet ein Ersatz der Sulfogruppe durch NO_2 statt und es bildet sich o-Nitrochinolin [5]).

4. p-Nitrochinolin entsteht auch aus der Chinolsäure, einem bei der Oxydation von Cinchonin mit Salpetersäure sich bildenden Dioxynitrochinolin durch Sublimation [6]).

o-Nitrochinolin, $C_9H_6NNO_2$, bildet feine, farblose Krystallnadeln vom Schmelzpunkt 89°.

m-Nitrochinolin, $C_9H_6NNO_2$, bildet lange, dünne, farblose Nadeln, die bei 131,5° schmelzen, es liefert gut krystallisirende Salze.

p-Nitrochinolin, $C_9H_6NNO_2$, krystallisirt in farblosen, feinen, seideglänzenden Nadeln, Schmelzpunkt 149 bis 150°, ist unzersetzt sublimirbar. Das Jodmethylat stellt glänzende, zu Büscheln vereinigte, rothgelbe Nadeln dar.

ana-Nitrochinolin, $C_9H_6NNO_2$, krystallisirt in feinen, glänzenden, langen, farblosen Nadeln, die Krystallwasser enthalten, es sublimirt in Nadeln, schmilzt getrocknet bei 72°.

Amidochinoline.

Die Amidochinoline, $C_9H_6NNH_2$, haben gleichzeitig den Charakter primärer und tertiärer Basen, sie bilden Salze mit zwei Aequivalenten der Säuren. Bei der Einwirkung von Salpetrigsäure verhalten sie sich ganz analog den Amidoverbindungen der Benzolreihe, indem sie Diazoverbindungen bilden, aus denen sich Azofarbstoffe darstellen lassen. Mit Halogenalkylen liefern sie Additionsproducte.

Die Amidochinoline entstehen durch Reduction der Nitrochinoline mit Zinn oder Zinnchlorür und Salzsäure, ganz wie die entsprechenden Verbindungen der Benzolreihe erhalten werden [7]).

Zweitens lässt sich zu ihrer Gewinnung eine Methode anwenden,

---

[1]) La Coste, B. 16, 673. — [2]) La Coste, B. 16, 669. Bornemann, B. 19, 2377. — [3]) La Coste, B. 16, 674. — [4]) Claus u. Stiebel, B. 20, 1381, 3095. — [5]) Claus u. Küttner, B. 19, 2886. — [6]) Claus u. Kramer, B. 18, 1250. — [7]) Königs, B. 12, 450. La Coste, B. 16, 670. Skraup, M. 2, 532. Claus u. Stiebel, B. 20, 3096. Freydl, M. 8, 582.

welche zuerst in der Naphtalinreihe ausgeführt wurde. Dieselbe ist von Merz und Weith aufgefunden worden und besteht in der Einwirkung von Chlorzinkammoniak auf die Oxyverbindungen, wodurch dieselben in Amidokörper umgewandelt werden [1]).

Die Skraup'sche Synthese lässt sich nicht allgemein dazu verwenden, von den Phenylendiaminen aus die Amidochinoline darzustellen, da hierbei beide Amidogruppen zugleich in Reaction treten unter Bildung der bereits bei Besprechung der Nitrochinoline erwähnten Phenanthroline. Wenn man dagegen eine Amidogruppe des Phenylendiamins durch Einführung von Alkylgruppen in dieselbe reactionsunfähig macht, so kann man aus einem solchen substituirten Phenylendiamin ein substituirtes Amidochinolin erhalten. So liefert das Dimethyl-p-phenylendiamin p-Dimethylamidochinolin [2]).

$(CH_3)_2N$ — C_6H_4 — NH_2 giebt $(CH_3)_2N$ — C_9H_5N

Eine eigenthümliche Umwandlung erleidet das weiter unten zu beschreibende p-Nitrosotetrahydrochinolin beim Erhitzen auf 105°. Es geht bei dieser Temperatur unter Wasserabgabe glatt in p-Amidochinolin über. Die Reaction wird durch die folgende Gleichung ausgedrückt [3]).

CH CH₂ / NO . C / C / CH₂ / CH / C / CH₂ / CH NH = H_2O + CH CH / NH_2 . C / C / CH / CH / C / CH / CH N

Während alle bisher erwähnten Methoden zur Gewinnung solcher Amidochinoline führen, welche die Amidogruppe im Benzolkern enthalten, lassen sich α-Amidochinoline mit substituirter Amidogruppe auf folgende Art darstellen. Die grosse Reactionsfähigkeit des Chloratoms im α-Chlorchinolin ist bereits früher erwähnt worden. Lässt man primäre oder secundäre Amine auf α-Chlorchinolin einwirken, so wird das Chloratom durch den Aminrest ersetzt unter Bildung eines substituirten α-Amidochinolins [4]):

$$C_6H_4\left\langle\begin{matrix} CH = CH \\ | \\ N = CCl \end{matrix}\right. + NH_2R = C_6H_4\left\langle\begin{matrix} CH = CH \\ | \\ N = CNHR \end{matrix}\right. + HCl.$$

[1]) Bedall u. O. Fischer, B. 14, 2573. Riemerschmied, B. 16, 725. — [2]) La Coste, B. 16, 672. — [3]) Ziegler, B. 21, 863. — [4]) Friedländer u. Weinberg, B. 18, 1532.

α-Amidochinolin, $C_9H_6NNH_2$, ist nicht bekannt. Von seinen Derivaten ist dargestellt worden das α-Phenylamidochinolin, $C_9H_6NNHC_6H_5$; dasselbe bildet glänzende, weisse Blättchen, die sich an der Luft braun färben, schmilzt bei 98° und destillirt unzersetzt über 360°. α-(p-Bromphenylamido-)chinolin, $C_9H_6NNHC_6H_4Br$, krystallisirt in silberglänzenden Schuppen vom Schmelzpunkt 146°.

o-Amidochinolin, $C_9H_6NNH_2$, krystallisirt in schmalen Blättchen, die bei 66 bis 67° schmelzen.

m-Amidochinolin, $C_9H_6NNH_2$, bildet lange, haarfeine, gelbliche Nadeln vom Schmelzpunkt 186°. Mit Wasserdämpfen ist es nicht flüchtig.

p-Amidochinolin, $C_9H_6NNH_2 + 2$ aq., stellt kleine, farblose Blättchen oder flache Nadeln dar, die an der Luft ihr Krystallwasser verlieren; wasserfrei schmilzt die Verbindung bei 114°. Das p-Dimethylamidochinolin, $C_9H_6NN(CH_3)_2$, ist eine krystallinische Masse vom Schmelzpunkt 54 bis 56°; es siedet bei 335°.

ana-Amidochinolin, $C_9H_6NNH_2$, bildet schwach gefärbte Blättchen, sublimirt fast unzersetzt, schmilzt bei 109 bis 110°; die ätherische Lösung zeigt grünlich blaue Fluorescenz.

Chlorchinoline.

Die chlorirten Chinoline, C_9H_6NCl, sind fast ebenso starke Basen wie das Chinolin selbst, sie bilden mit Säuren Salze und vermögen auch noch durch Addition von Halogenalkylen in die Halogenverbindungen quaternärer Basen überzugehen. Die Chloratome zeigen bezüglich ihrer Reactionsfähigkeit ein ganz verschiedenes Verhalten, je nachdem sie sich im Benzolkern oder im Pyridinkern befinden. Während in den im Benzolkern durch Chlor substituirten Chinolinen die Chloratome sich ebenso schwer durch andere Substituenten ersetzen lassen, wie in den gechlorten Benzolen, zeigen sich die im Pyridinkern befindlichen Chloratome viel reactionsfähiger. Namentlich ist es das in α-Stellung befindliche Chlor, welches sich in glatter Reaction durch eine Reihe von Atomgruppen ersetzen lässt. Diese Reactionen, welche im Früheren bereits erwähnt wurden, seien hier nochmals zusammengestellt:

α-Chlorchinolin giebt:
mit Natriumamalgam oder Jodwasserstoff und Phosphor — Chinolin;
mit Wasser oder verdünnter Salzsäure gekocht — Carbostyril;
mit alkoholischer Natronlauge — Carbostyriläther;
mit Aminen — substituirte α-Amidochinoline.

Durch directe Einwirkung von Chlor auf Chinolin lassen sich Chlorchinoline nicht erhalten.

Dieselben werden auf folgende Weise gewonnen:

Im Benzolkern durch Chlor substituirte Chinoline entstehen aus Chloranilinen nach der Skraup'schen Methode. Aus p-Chloranilin ist auf diese Weise p-Chlorchinolin[1]), aus m-Chloranilin m-Chlorchinolin und ana-Chlorchinolin erhalten worden[2]).

---

[1]) La Coste, B. 15, 559. Tennenbaum, B. 15, 894. — [2]) La Coste u. Bodewig, B. 17, 926; 18, 428, 2940. Freydl, M. 8, 580.

Von den im Pyridinkern chlorirten Chinolinen sind zwei dargestellt worden; das bereits öfter erwähnte α-Chlorchinolin aus Carbostyril durch Einwirkung von Phosphorpentachlorid[1]) und auf dieselbe Weise aus Kynurin ein Chlorchinolin, welches das Chloratom in der β- oder γ-Stellung enthalten muss[2]).

α-Chlorchinolin, C_9H_6NCl, krystallisirt in langen Nadeln vom Schmelzpunkt 37 bis 38°, siedet bei 266 bis 267°. Es ist mit Wasserdämpfen leicht flüchtig. Seine Salze werden durch Wasser zerlegt.

? Chlorchinolin, C_9H_6NCl (aus Kynurin), bildet farblose Krystalle, ist mit Alkoholdämpfen flüchtig.

m-Chlorchinolin, C_9H_6NCl, ist bei gewöhnlicher Temperatur flüssig, erstarrt jedoch beim Abkühlen. Es siedet bei 257°. Das Dichromat bildet kleine Nädelchen vom Schmelzpunkt 109°.

p-Chlorchinolin, C_9H_6NCl, ist flüssig, Siedepunkt 259°. Riecht schwach aromatisch. Das Jodmethylat bildet hellgelbe Krystallkrusten.

ana-Chlorchinolin, C_9H_6NCl, krystallisirt in feinen Nadeln oder dicken, glänzenden Prismen, schmilzt bei 31 bis 32°, siedet bei 267 bis 268°. Das Dichromat bildet hellgelbe, lange, feine Nadeln vom Schmelzpunkt 165°.

Bromchinoline.

Die Monobromchinoline, C_9H_6NBr, zeigen in ihrem chemischen Verhalten ganz ähnliche Eigenschaften wie die Chlorchinoline, auch in ihren physikalischen Eigenschaften sind sie denselben äusserst ähnlich.

Bei der directen Einwirkung von Brom auf Chinolin entstehen meist höher bromirte Producte, wenn man dagegen die Reaction durch Verdünnungsmittel mässigt oder die Salze resp. Alkylhalogenadditionsproducte des Chinolins der Einwirkung von Brom aussetzt, so bilden sich Additionsproducte. Diese Bromadditionsproducte gehen beim Erhitzen unter Bromwasserstoffabgabe in Bromchinoline über, indem auch die addirten Halogenalkyle hierbei abgespalten werden.

So entsteht, wenn man Brom auf eine alkoholisch-ätherische Lösung von Chinolin einwirken lässt, das bromwasserstoffsaure Salz eines Chinolindibromids. Wird diese Verbindung längere Zeit auf 180° erhitzt, so findet die durch folgende Gleichung ausgedrückte Reaction statt:

$$C_9H_7N.HBr.Br_2 = C_9H_6BrN.HBr + HBr;$$

man erhält also bromwasserstoffsaures Monobromchinolin[3]). Dieses Monobromchinolin enthält, wie aus den Ergebnissen der Oxydation desselben hervorgeht, das Bromatom im Pyridinring, und zwar wahrscheinlich in γ-Stellung. Dieselbe Verbindung erhält man auf folgende Weise:

Das Additionsproduct von Chinolin und Propylbromid addirt bei der Einwirkung von Brom zwei Atome dieses Elementes unter Bildung der

[1]) Friedländer u. Ostermaier, B. 15, 333. — [2]) Kretschy, M. 2, 77. — [3]) Claus u. Collischonn, B. 19, 2765.

Verbindung: $C_9H_7N.C_3H_7Br.Br_2$. Diese Substanz zersetzt sich beim Erhitzen in Propylbromid, Bromwasserstoff und Bromchinolin [1]):

$$C_9H_7N.C_3H_7Br.Br_2 = C_9H_6NBr + C_3H_7Br + HBr.$$

Dieselbe Verbindung entsteht endlich auch, wenn man Chinolinchlorhydrat im geschlossenen Rohr mit Brom auf 180° erhitzt, wobei jedenfalls auch zunächst ein Additionsproduct gebildet wird, welches dann in der zweiten Phase der Reaction Bromwasserstoff abspaltet [2]).

Nach der Skraup'schen Methode sind alle vier im Benzolkern bromirten Chinoline aus den drei Bromanilinen dargestellt worden [3]). m-Bromanilin liefert hierbei ein Gemenge von m- und ana-Bromchinolin. Das letztere bildet sich auch, wenn man ana-Nitrochinolin zu dem entsprechenden Amidochinolin reducirt, dieses diazotirt und auf die entstehende Diazoverbindung Kupferbromür einwirken lässt [4]).

γ-Bromchinolin, C_9H_6NBr, erstarrt beim Abkühlen zu einer bei 12 bis 13° schmelzenden Krystallmasse. Es siedet bei 274 bis 276°. — γ-Bromchinolinmethyljodid, $C_9H_6NBr.CH_3J$, bildet goldgelbe Nadeln. Beim Behandeln mit Silberoxyd entsteht das Anhydrid der entsprechenden Ammoniumbase, $C_9H_6NBrCH_3OCH_3BrNH_6C_9$, ein in glänzenden Nadeln vom Schmelzpunkt 146 bis 147° krystallisirender Körper. — γ-Bromchinolinäthylbromid krystallisirt mit 2 Mol. Alkohol, getrocknet schmilzt es bei 216°.

o-Bromchinolin, C_9H_6NBr, bildet ein farbloses Oel vom Siedepunkt 300 bis 304°.

m-Bromchinolin, C_9H_6NBr, stellt farblose Krystallnadeln dar, die bei 34° schmelzen. Siedepunkt 290°. Das Jodmethylat bildet prismatische, bei 240° schmelzende Krystalle. Das Bromäthyladditionsproduct bildet farblose, seideglänzende Nadeln vom Schmelzpunkt 214°.

p-Bromchinolin, C_9H_6NBr, ist eine farblose Flüssigkeit, die unter 0° krystallinisch erstarrt und dann bei 24° schmilzt. Siedepunkt 284°. Das Bromäthylat krystallisirt in schwach röthlichen Nadeln vom Schmelzpunkt 230°.

ana-Bromchinolin, C_9H_6NBr, krystallisirt in Nadeln vom Schmelzpunkt 48°, das Nitrat schmilzt bei 185° und ist in Wasser löslicher als das Nitrat der m-Verbindung. Das Jodmethylat krystallisirt in Nadeln vom Schmelzpunkt 205°.

Jodchinoline.

Jodirte Chinoline, C_9H_6NJ, sind bisher noch sehr wenig untersucht worden. Ihr chemisches Verhalten entspricht dem der Chlor- und Bromchinoline.

Die Skraup'sche Synthese lässt sich zur Darstellung von Jodchinolinen nicht verwerthen, da während der Reaction stets eine Elimination des Jodatoms stattfindet [5]).

---

[1]) Claus u. Collischonn, B. 19, 2508, 2763. Claus u. Tornier, B. 20, 2872. — [2]) La Coste, B. 14, 916. — [3]) La Coste, B. 15, 558. La Coste u. Sorger, A. 230, 1. Claus u. Tornier, B. 20, 2874, 2877, 2879. — [4]) Claus u. Vis, J. 38, 387. — [5]) La Coste, B. 18, 780.

Dagegen gelingt es durch Erhitzen von Chinolin mit Jod in einer zugeschmolzenen Röhre auf 160 bis 170° ein Monojodchinolin darzustellen, wenn man durch Zusatz eines Oxydationsmittels wie Quecksilberoxyd oder Jodsäure dafür sorgt, dass das entstandene Jodchinolin nicht durch freie Jodwasserstoffsäure wieder reducirt werden kann[1]).

Aus Carbostyril lässt sich α-Jodchinolin erhalten, wenn man ersteres mit Jodwasserstoffsäure und Phosphor kurze Zeit erwärmt; lässt man die Reagentien zu lange auf einander wirken, so wird das zunächst gebildete Jodchinolin in Chinolin verwandelt[2]).

α-Jodchinolin, C_9H_6NJ, krystallisirt in weissen Nadeln, die bei 52 bis 53° schmelzen. Das Jodatom zeigt sehr ähnliche Eigenschaften, wie das Chlor im α-Chlorchinolin, nur ist es etwas schwerer angreifbar.

? Jodchinolin, C_9H_6NJ (aus Chinolin und Jod), krystallisirt in dünnen Nadeln oder in derben, monosymmetrischen, hellgelben Prismen vom Schmelzpunkt 62 bis 63°. Es siedet etwas über 300°. Das Jodmethylat, $C_9H_6NJ . CH_3J$, bildet goldgelbe, glänzende Blättchen, das Chlormethylat feine, fächerförmige, hellgelbe Nadeln.

Durch Kohlenwasserstoffreste einfach substituirte Chinoline.

Die durch Kohlenwasserstoffreste substituirten Chinolinbasen schliessen sich in ihrem gesammten Verhalten eng an das Chinolin selbst an. Sie stellen grösstentheils flüssige, dem Chinolin ähnlich riechende, tertiäre Basen dar, welche mit Säuren gut krystallisirende, beständige Salze bilden. Die Lösungen dieser Salze geben mit Metallsalzlösungen ganz analoge schwer lösliche Doppelverbindungen wie das Chinolin selbst. Sie besitzen ferner gleich dem Chinolin die Fähigkeit, Halogenalkyle zu addiren. Bei der Oxydation dieser Basen werden zunächst die Seitenketten angegriffen und in Carboxylgruppen übergeführt, eine Reaction, die zur Darstellung von Chinolincarbonsäuren verwendet wird. Bei weiterer Einwirkung des Oxydationsmittels findet dann Zerstörung des Benzol- oder Pyridinkerns statt. Die α-substituirten Chinoline liefern dabei Anthranilsäuren, deren Amidogruppe durch einen Säurerest substituirt ist.

Von den höheren Homologen des Chinolins finden sich α-Methylchinolin oder Chinaldin[3]), γ-Methylchinolin oder Lepidin[4]) und eine Base von der Zusammensetzung $C_{11}H_{11}N$, welche Dispolin genannt worden ist[5]), im Steinkohlentheer. Da die Siedepunkte des Chinolins und des Chinaldins sehr nahe zusammenliegen, so ist die Trennung dieser Basen lange Zeit nicht gelungen, und es rühren daher zum Theil jene Verschiedenheiten, welche das aus Steinkohlentheer gewonnene chinaldinhaltige Chinolin gegenüber dem synthetisch gewonnenen zeigte und

[1]) La Coste, B. 18, 781. — [2]) Friedländer u. Weinberg, B. 18, 1531. — [3]) Jacoben u. Reimer, B. 16, 1084. — [4]) Williams, Jb. 1856, 536; 1863, 431. — [5]) Williams, Jb. 1856, 537.

worauf sich die Ansicht von der chemischen Verschiedenheit dieser beiden Chinoline verschiedener Herkunft gründete. Eine andere Quelle zur Gewinnung homologer Chinoline bilden die Chinaalkaloïde. So bildet sich aus Cinchonin beim Erhitzen mit Bleioxyd oder beim Schmelzen mit Aetzkali Lepidin [1]), bei der trockenen Destillation dieses Alkaloïds erhielt Williams [2]) eine ganze Reihe von homologen Basen, welche sich wahrscheinlich sämmtlich vom Chinolin ableiten, die jedoch nicht näher untersucht sind. Dieselben sind folgendermaassen benannt worden:

$C_{11}H_{11}N$, Dispolin.
$C_{12}H_{13}N$, Tetrahirolin.
$C_{13}H_{15}N$, Pentahirolin.
$C_{14}H_{17}N$, Isolin.
$C_{15}H_{19}N$, Ettidin.
$C_{16}H_{21}N$, Validin.

Weit wichtiger als die erwähnten Quellen zur Gewinnung der homologen Chinolinbasen sind die synthetischen Methoden, welche zur künstlichen Darstellung derselben führen. Es ist eine grosse Zahl solcher Synthesen ausgeführt worden, aber so mannigfaltig dieselben auch sind, so lassen sie sich doch alle auf einige einfachere Reactionen zurückführen. Die meisten lassen sich auffassen als Erweiterungen der Skraup'schen resp. der Friedländer'schen Chinolinsynthese und sollen im Folgenden in diese beiden Classen eingereiht werden.

1. Methoden, welche sich auf die Skraup'sche Synthese zurückführen lassen.

Ganz analog den im Früheren schon oft erwähnten Synthesen von im Benzolkern substituirten Sulfo-, Nitro- oder Halogenchinolinen lassen sich aus den Toluidinen die im Benzolkern methylirten Chinoline nach der Skraup'schen Methode gewinnen. o- und p-Toluidin liefern hierbei o- resp. p-Methylchinolin [3]). Aus m-Toluidin bildet sich nach der oben angeführten Regel (vergl. S. 13) m-Methylchinolin, doch lässt sich auch das ana-Methylchinolin nach der Skraup'schen Reaction erhalten und zwar auf folgende Weise:

Man geht aus von dem o-Chlor-m-toluidin von der Constitution

CH_3 / NH_2 / Cl (Benzolring: CH_3 oben, NH_2 rechts unten, Cl unten)

. Dieses liefert bei der Behandlung mit Nitrobenzol, Glycerin

[1]) Williams, Jb. 1855, 550. Hoogewerff u. van Dorp, B. 2, 1; B. 13, 1639. Behr u. van Dorp, B. 6, 753. — [2]) Williams Z. 1867, 428, 429. — [3]) Skraup, M. 2, 153, 158; 3, 381. Skraup u. Brunner, M. 7, 139.

und Schwefelsäure das o-Chlor-ana-methylchinolin von der Formel

CH_3

Cl N ,

und wenn man diesem Körper das Chloratom entzieht, was man dadurch erreicht, dass man ihn mit Eisessig, der mit Jodwasserstoff gesättigt ist, erhitzt, so resultirt das ana-Methylchinolin[1]. In ähnlicher Weise kann auch das p-Xylidin in o-ana-Dimethylchinolin übergeführt und aus diesem durch Oxydation der o-Methylgruppe und Abspaltung der entstandenen Carboxylgruppe ana-Methylchinolin gewonnen werden[2]. Aus o- und p-Amidodiphenyl entstehen in derselben Weise o- resp. p-Phenylchinolin und aus dem Amidotriphenylmethan Diphenylchinolylmethan[3]:

$$(C_6H_5)_2.CH.C_6H_4NH_2 \quad \text{giebt} \quad (C_6H_5)_2CH.C_9H_7N.$$

Während nach den bisher betrachteten Synthesen nach der Skraup'schen Methode stets nur solche Chinolinderivate erhalten wurden, welche den Substituenten im Benzolkern enthalten, lässt sich diese Reaction auch in anderer Richtung ausdehnen und führt dann zur Gewinnung von im Pyridinkern substituirten Chinolinen. Wir haben gesehen, dass das Glycerin bei der in Rede stehenden Reaction nicht als solches, sondern in Form von Acroleïn sich betheiligt, es lag daher der Gedanke nahe, auch andere dem Acroleïn analog constituirte ungesättigte Aldehyde mit Anilin, Nitrobenzol und Schwefelsäure zur Reaction zu bringen. Der Krotonaldehyd, $CH_3.CH:CH.CHO$, lässt sich auffassen als ein methylirtes Acroleïn, man konnte deshalb erwarten, dass derselbe beim Erhitzen mit den genannten Reagentien in folgender Weise reagiren werde:

$$C_6H_5.NH_2 + O \; + \; OCH{-}CH{=}CH.CH_3 \; = \; C_9H_6(CH_3)N \; + \; 2\,H_2O.$$

α-Methylchinolin

Diese Reaction wurde von Döbner und von Miller ausgeführt, dieselben wandten jedoch an Stelle des fertigen Krotonaldehyds zwei Molekeln Acetaldehyd an. Es ist ja bekannt, dass letzterer unter dem Einfluss von Schwefelsäure leicht zu Krotonaldehyd condensirt wird[4]:

$$CH_3.CHO + CH_3.CHO = CH_3.CHOH.CH_2.CHO$$
$$CH_3.CHOH.CH_2CHO - H_2O = CH_3.CH:CH.CHO.$$

---

[1]) Gattermann u. Kaiser, B. 18, 2603, 3245. — [2]) L. Meyer, B. 18, 2902. — [3]) La Coste, B. 15, 562. La Coste u. Sorger, A. 230, 1. O. Fischer u. Fränkel, B. 19, 749. — [4]) Döbner u. v. Miller, B. 14, 2812; 15, 3075. Skraup, B. 15, 897.

In derselben Weise wie Acetaldehyd reagirt auch Glycol und auch Milchsäure, welch letztere sich während der Reaction in Ameisensäure und Acetaldehyd spaltet[1]).

Es ist ein Charakteristicum der Skraup'schen Synthese, dass dieselbe die Anwesenheit eines Oxydationsmittels (Nitrobenzol) verlangt. Die Döbner-Miller'sche Methode in ihrer ältesten Form behält dieses Oxydationsmittel bei; es zeigte sich jedoch, dass die Reaction noch glatter verläuft, wenn man ohne Nitrobenzol operirt und die concentrirte Schwefelsäure durch Salzsäure ersetzt. Döbner und von Miller führten daher die nach ihnen genannte Synthese des Chinaldins oder α-Methylchinolins in der Weise aus, dass sie Anilin mit zwei Molekeln Acetaldehyd und concentrirter Salzsäure erhitzten. Man sollte hierbei die Bildung eines Dihydrochinaldins nach folgender Gleichung erwarten:

$C_6H_5NH_2$ + CHO, CH_3, OCH.CH_3 = (Benzolring mit CH_2, CH, ‖, C.CH_3, NH) + $2H_2O$.

Es findet jedoch während der Reaction Wasserstoffabspaltung statt und es resultirt Chinaldin:

$C_6H_5NH_2$ + CHO, CH_3, OCH.CH_3 = (Benzolring mit CH, CH, ‖, CCH_3, N) + H_2 + $2H_2O$.

Der austretende Wasserstoff tritt nicht als solcher auf, sondern dient dazu, einen Theil des Reactionsproductes weiter zu reduciren[2]).

Diese Synthese lässt sich in der mannigfachsten Art variiren und führt in ihren verschiedenen Erweiterungen zu einer grossen Zahl von substituirten Chinolinen. Diese Methoden, welche meist zur Gewinnung mehrfach substituirter Chinoline verwendbar sind, werden im Späteren ausführlicher besprochen werden, hier sollen sie nur so weit berücksichtigt werden, als sie direct oder indirect zur Bildung von Monosubstitutionsproducten des Chinolins führen.

Zunächst ist eine Darstellung des α-Phenylchinolins zu erwähnen, welche sich ganz an die ältere Döbner-Miller'sche Synthese anlehnt und darin besteht, dass man Zimmtaldehyd mit Nitrobenzol, Anilin und Schwefelsäure erhitzt. Der Zimmtaldehyd stellt ein phenylirtes Acroleïn dar, ebenso wie der Crotonaldehyd das Methylderivat des Acroleïns ist:

CH_2 : CH.CHO, Acroleïn.
CH_3.CH : CH.CHO, Crotonaldehyd.
C_6H_5.CH : CH.CHO, Zimmtaldehyd.

---

[1]) Wallach u. Wüsten, B. 16, 2007. Döbner u. v. Miller, B. 16, 2466 — [2]) Döbner u. v. Miller, B. 16, 2464.

Es ist daher ohne Weiteres ersichtlich, dass, wenn aus Crotonaldehyd α-Methylchinolin entsteht, Zimmtaldehyd unter denselben Umständen α-Phenylchinolin bilden muss. m-Nitrozimmtaldehyd liefert ganz in derselben Weise α-(m-Nitrophenyl-) chinolin [1]).

Wendet man an Stelle des Acetaldehyds einen höheren Aldehyd der Fettreihe an und bringt zwei Molekeln desselben mit Salzsäure und Anilin zur Reaction, so bilden sich α-β-Dialkylchinoline. Es ist dies eine Erweiterung der Döbner-Miller'schen Synthese, die bei Besprechung der Disubstitutionsproducte des Chinolins eingehend erörtert werden wird. In diesen α-β-Dialkylchinolinen ist die in β-Stellung befindliche Seitenkette um ein Kohlenstoffatom ärmer als die an der α-Stelle befindliche. Letztere wird daher von Oxydationsmitteln leichter angegriffen und in die Carboxylgruppe verwandelt. Man erhält also durch Oxydation der α-β-Dialkylchinoline β-Alkyl-α-chinolincarbonsäuren und aus diesen durch Kohlensäureabspaltung β-Alkylchinoline. Auf diesem Umwege lässt sich also die Döbner-Miller'sche Synthese auch zur Darstellung von in β-Stellung alkylirten Chinolinen verwenden. Das β-Methyl-[2]), β-Aethyl-[3]) und β-Isopropylchinolin [4]) sind auf diese Weise erhalten worden.

Eine weitere Modification der Döbner-Miller'schen Methode besteht darin, dass man an Stelle von zwei Molekeln desselben Aldehyds je eine Molekel zweier verschiedener Aldehyde anwendet. Die Reaction verläuft sehr complicirt und führt im Allgemeinen nur zu disubstituirten Chinolinen; ist jedoch einer der angewandten Aldehyde Acetaldehyd, so erhält man unter anderen Producten auch ein α-alkylirtes Chinolin, indem die zwei Aldehyde zunächst unter Bildung eines substituirten Acroleïns zusammentreten. So entsteht α-Isopropylchinolin aus Acetaldehyd und Isobutylaldehyd in folgender Weise [5]):

$$C_6H_5NH_2 + \begin{matrix} OCH \\ \diagdown CH_3 \\ OCH.CH(CH_3)_2 \end{matrix} = C_6H_4\begin{matrix} CH \\ CH \\ C.CH(CH_3)_2 \\ N \end{matrix} + 2H_2O + H_2.$$

Ein zweiter specieller Fall ist der, dass einer der beiden angewandten Aldehyde Formaldehyd ist, welcher in Form von Methylal verwendet wird. In diesem Falle entsteht ein β-alkylirtes Chinolin. So bildet Anilin mit Salzsäure, Methylal (Formaldehyd) und Propionaldehyd erhitzt β-Methylchinolin [6]) nach folgender Gleichung:

---

[1]) Döbner u. v. Miller, B. 14, 1664; 19, 1194. v. Miller u. Kinkelin, B. 18, 1902. Grimaux, C. 96, 584. — [2]) Döbner u. v. Miller, B. 17, 1716; 18, 1640. — [3]) Kahn, B. 18, 3370. — [4]) Spady, B. 18, 3383. — [5]) v. Miller, B. 20, 1909. — [6]) v. Miller u. Kinkelin, B. 20, 1916.

$$C_6H_4(NH_2) + \begin{matrix} CHO \\ \quad \diagdown CH_2 . CH_3 \\ OCH_2 \end{matrix} = \text{(Chinolinring mit } CH,\ C . CH_3,\ CH,\ N) + H_2 + 2\,H_2O.$$

In ganz ähnlicher Weise verläuft die Reaction, wenn man an Stelle des Propionaldehyds das demselben isomere Aceton anwendet, nur erhält man in diesem Falle γ-Methylchinolin [1]):

$$C_6H_4(NH_2) + \begin{matrix} CO . CH_3 \\ \quad \diagdown CH_3 \\ O . CH_2 \end{matrix} = \text{(Chinolinring mit } C . CH_3,\ CH,\ CH,\ N) + H_2 + 2\,H_2O.$$

Endlich verläuft die Reaction von Döbner und von Miller auch ganz analog den vorher betrachteten Fällen, wenn man an Stelle eines Gemenges von zwei Aldehyden, oder wie in dem zuletzt betrachteten Beispiel eines Aldehydes und eines Ketons, ein Gemenge eines Aldehydes mit einer Ketonsäure, z. B. der Brenztraubensäure, anwendet. Man erhält alsdann α-Alkylchinolin-γ-carbonsäuren, wie das aus der folgenden Gleichung hervorgeht:

$$C_6H_4(NH_2) + \begin{matrix} CO . CO_2H \\ \quad \diagdown CH_3 \\ OCH . R \end{matrix} = \text{(Chinolinring mit } C . CO_2H,\ CH,\ CR,\ N) + 2\,H_2O + H_2.$$

Aus diesen Säuren lassen sich alsdann leicht durch Abspaltung der Carboxylgruppe α-Alkylchinoline erhalten. Auf diese Weise sind die folgenden alkylirten Chinoline gewonnen worden:

α-Aethylchinolin, α-Isopropylchinolin, α-Isobutylchinolin, α-Furfurchinolin, α-Phenylchinolin, α-(o-Oxyphenyl)chinolin, α-(p-Isopropylphenyl)-chinolin [2]).

2. Methoden, welche sich auf die Friedländer'sche Synthese zurückführen lassen.

Die Friedländer'sche Chinolinsynthese, welche darin besteht, dass man o-Amidobenzaldehyd und Acetaldehyd durch Natronlauge mit einander condensirt, lässt sich zur Gewinnung alkylirter Chinoline verwerthen, wenn man den Acetaldehyd durch ein Keton ersetzt. In diesem

[1]) Beyer, J. **33**, 393. — [2]) Döbner, B. **20**, 277; A. **242**, 265, 272, 279, 282, 297; **249**, 101, 103. Döbner und Gieseke, A. **242**, 294. Pfitzinger, J. **38**, 582.

Falle entstehen α-substituirte Chinoline. Die Reaction vollzieht sich nach folgendem Schema:

$$C_6H_4\begin{cases}CHO\\NH_2\end{cases} + \begin{matrix}CH_3\\|\\CO.R\end{matrix} = C_6H_4\begin{cases}CH=CH\\N=CR\end{cases}$$

Wendet man als Keton Aceton an, so entsteht α-Methylchinolin (Chinaldin), mit Acetophenon bildet sich α-Phenylchinolin [1]).

Die Chinaldinsynthese verläuft in der Weise, dass sich zunächst ein o-Amidobenzylidenaceton, $C_6H_4\begin{cases}CH:CH.CO.CH_3\\NH_2\end{cases}$, bildet, was daraus hervorgeht, dass das o-Nitrobenzylidenaceton, $C_6H_4\begin{cases}CH:CH.CO.CH_3\\NO_2\end{cases}$, bei der Reduction gleichfalls Chinaldin liefert [2]):

$$C_6H_4\begin{cases}CH=CH\\ \quad\quad | \\ NO_2 \quad CO.CH_3\end{cases} + 3H_2 = C_6H_4\begin{cases}CH=CH\\ \quad\quad | \\ N=C.CH_3\end{cases} + 3H_2O.$$

In engem Zusammenhange mit der zuletzt erwähnten Synthese des Chinaldins stehen folgende zwei Bildungsweisen desselben Körpers: Das o-Nitrocinnamylaceton von der Formel:

$$C_6H_4\begin{cases}CH:CH.CO.CH_2.CO.CH_3\\NO_2\end{cases}$$

liefert bei der Reduction mit Zinnchlorür oder Eisenoxydul α-Acetonylchinolin:

$$C_6H_4\begin{cases}CH=CH\\ \quad\quad | \\ N=C.CH_2.CO.CH_3\end{cases},$$

und dieser Körper spaltet sich unter der Einwirkung von Säuren bei hoher Temperatur in Essigsäure und Chinaldin, wie das durch folgende Gleichung ausgedrückt wird [3]):

$$C_6H_4\begin{cases}CH=CH\\ \quad\quad | \\ N=C.CH_2.CO.CH_3\end{cases} + H_2O = C_6H_4\begin{cases}CH=CH\\ \quad\quad | \\ N=C.CH_3\end{cases} + CH_3CO_2H.$$

---

[1]) Friedländer u. Göhring, B. **16**, 1835. — [2]) Drewsen, B. **16**, 1953. — [3]) E. Fischer u. Kuzel, B. **16**, 163.

Der o-Nitrocinnamylacetessigester:

$$C_6H_4\begin{cases} CH:CH.CO.CH_2. \vdots CO.CH_2CO_2C_2H_5 \\ NO_2 \end{cases},$$

verhält sich bei der Reduction ganz ähnlich wie die entsprechende Acetonverbindung, nur wird schon während der Bildung des Chinolinderivats die lange Kohlenstoffkette an der in obiger Formel bezeichneten Stelle gespalten und man erhält direct Chinaldin [1]).

Die bis jetzt betrachtete Erweiterung der Friedländer'schen Synthese besteht darin, dass man in derselben an Stelle des Acetaldehyds einen substituirten Acetaldehyd anwendet, der den Substituenten in der Aldehydgruppe enthält. So kann man das Aceton z. B. als einen methylirten Acetaldehyd auffassen. Bei Anwendung von in dieser Weise substituirtem Acetaldehyd entstehen, wie wir gesehen haben, stets α-Alkylchinoline. Nun lässt sich die Reaction aber auch dann noch ganz in der ursprünglichen Weise ausführen, wenn man einen Acetaldehyd verwendet, in dem ein Wasserstoffatom der Methylgruppe substituirt ist, nur entstehen in diesem Falle nicht α-, sondern β-Derivate des Chinolins. Ein solcher in der Methylgruppe substituirter Acetaldehyd ist der Phenylessigsäurealdehyd, $C_6H_5.CH_2.CHO$. Derselbe liefert, mit o-Amidobenzaldehyd condensirt, β-Phenylchinolin [2]):

$$C_6H_4(CHO)(NH_2) + \begin{matrix} CH_2C_6H_5 \\ | \\ OCH \end{matrix} = C_6H_4\begin{cases} CH=C.C_6H_5 \\ N=CH \end{cases} + 2H_2O.$$

3. Weitere Methoden zur Gewinnung monoalkylirter und phenylirter Chinoline.

Ausser den im Obigen betrachteten Synthesen der Monoalkylchinoline giebt es noch eine Reihe von Methoden zur Gewinnung dieser Basen, welche sich auf folgende drei Typen zurückführen lassen:

a) Umwandlung der Halogenalkyladditionsproducte des Chinolins in Alkylchinoline durch Erhitzen.

b) Darstellung von substituirten Chlorchinolinen aus Carbostyrilen, Hydrocarbostyrilen oder γ-Oxychinolinen und Ueberführung der gechlorten Verbindungen in chlorfreie Substanzen.

c) Kohlensäureabspaltung aus substituirten Chinolincarbonsäuren.

Die erste dieser drei Reactionen ist in der Chinolinreihe noch wenig erforscht worden. Es ist mit ihrer Hülfe das α- und γ-Aethylchinolin

[1]) E. Fischer u. Kuzel, B. 16, 166. — [2]) Friedländer u. Göhring, B. 16, 1836.

aus Chinolinäthyljodid durch Erhitzen auf hohe Temperatur erhalten worden. Man kann sich den Verlauf der Reaction in einfacher Weise so vorstellen, dass die addirte Aethylgruppe theils mit dem α-, theils mit dem γ-Wasserstoffatom den Platz tauscht, wodurch man zu dem Jodwasserstoffsalz des α- resp. γ-Aethylchinolins gelangt[1]):

CH, CH, CH, J.N.C_2H_5 (2 Mol.) = CH, CH, C.C_2H_5, J.N.H + C.C_2H_5, CH, CH, J.N.H

Bei der zweiten (sub b genannten) Methode hat man zwei Fälle zu unterscheiden. Erstens, das Ausgangsmaterial ist ein normales Carbostyrilderivat. In diesem Falle hat man dasselbe nur mit Phosphorpentachlorid zu behandeln und das entstandene α-Chlorchinolinderivat mit Eisessig, der mit Jodwasserstoffgas gesättigt ist, im Einschlussrohr auf 220 bis 240° zu erhitzen. Das Chloratom wird alsdann glatt durch Wasserstoff ersetzt. So entsteht aus γ-Methylcarbostyril — Lepidin, aus γ-Phenylcarbostyril — γ-Phenylchinolin, aus β-Aethylcarbostyril — β-Aethylchinolin, aus dem m-Isopropylcarbostyril — α-Chlor-m-isopropylchinolin und hieraus m-Isopropylchinolin von der Formel:

CH CH, CH, C, CH, $(CH_3)_2C$.C, C, CH, CH N.

Von γ-Oxychinolinen ist nach dieser Methode, vom γ-Oxychinaldin ausgehend, Chinaldin dargestellt worden[2]).

Wenn man von Hydrocarbostyrilderivaten ausgeht, so gestaltet sich die Reaction ganz ähnlich. Das Hydrocarbostyril:

CH_2, CH_2, COH, N

entsteht, wie Baeyer gezeigt hat, ganz in derselben Weise aus o-Amidohydrozimmtsäure, wie das Carbostyril aus o-Amidozimmtsäure. Wendet man an Stelle der o-Amidohydrozimmtsäure deren α-Alkylderivate an,

---

[1]) Reher, B. 19, 2995; 20, 2734. — [2]) Baeyer u. Jackson, B. 13, 121. Knorr, A. 236, 69; 245, 379. Widman, B. 19, 267. Conrad u. Limpach, B. 20, 955.

wie z. B. o-Amidoäthylhydrozimmtsäure, $C_6H_4\left\langle\begin{array}{l}CH_2.CH(C_2H_5).CO_2H\\NH_2\end{array}\right.$,
so entstehen β-Alkylhydrocarbostyrile. Während nun das Hydrocarbostyril selbst unter der Einwirkung von Phosphorpentachlorid in Dichlorchinolin übergeht, indem gleichzeitig Chlorirung und Abspaltung von zwei Wasserstoffatomen stattfindet, so bilden die β-Alkylhydrocarbostyrile α-Chlor-β-Alkylchinoline, und diese lassen sich in der angegebenen Weise leicht in β-Alkylchinoline verwandeln. Die Reaction verläuft also in folgenden zwei Phasen:

1. $C_6H_4\langle CH_2, CH.R, COH, N\rangle + Cl_2 = C_6H_4\langle CH, C.R, CCl, N\rangle + HCl + H_2O.$

2. $C_6H_4\langle CH, C.R, CCl, N\rangle + 2HJ = C_6H_4\langle CH, C.R, CH, N\rangle + J_2 + HCl.$

In dieser Weise sind das β-Methyl- und β-Aethylchinolin erhalten worden[1]).

Was endlich die unter c) angeführte Methode der Ueberführung der alkylirten Chinolincarbonsäuren in Alkylchinoline betrifft, so ist dieselbe schon gelegentlich der Besprechung der Döbner-Miller'schen Synthesen erwähnt worden. Ausser den dort angeführten Substanzen sind ausserdem noch die folgenden nach diesem Verfahren dargestellt worden: Aus Lepidincarbonsäure entsteht Lepidin[2]); aus γ-Phenylchinaldin, dessen Darstellung weiter unten besprochen werden wird, bildet sich durch Oxydation der Methylgruppe γ-Phenylchinolin-α-carbonsäure und aus dieser γ-Phenylchinolin[3]).

Ausser den bisher beschriebenen Methoden zur Gewinnung der Monoalkyl- resp. Monophenylchinoline sind noch einige Reactionen zu erwähnen, welche ebenfalls zur Bildung von dieser Classe angehörigen Verbindungen führen, deren Mechanismus jedoch noch nicht aufgeklärt worden ist.

Es gehört dazu erstens die Bildung eines Methylchinolins, wahrscheinlich der β-Verbindung, bei der Einwirkung von Salzsäure auf Methylketol bei einer Temperatur von 220 bis 230°[4]).

---

[1]) Baeyer u. Jackson, B. **13**, 121. — [2]) O. Fischer u. Besthorn, B. **16**, 70. — [3]) Königs u. Nef, B. **19**, 2430; **20**, 622. — [4]) Magnanini, B. **20**, 2609.

Die Tetrahydrocinchoninsäure, $C_{10}H_{11}NO_2$, liefert, wenn man ihr Chlorhydrat mit Zinkstaub erhitzt, Lepidin[1]):

$$C_{10}H_{11}NO_2 + H_2 = C_{10}H_9N + 2H_2O.$$

Ferner ist ein Derivat des α-Phenylchinolins, das α-(p-Amidophenyl-)chinolin von der Constitution:

CH CH / CH C CH / CH C C C CH / CH N CH C.NH₂ / CH

auf folgende Weise erhalten worden. Erhitzt man Chinolinchlorhydrat mit Anilin gemengt im Sauerstoffstrome auf 180⁰, so findet eine Reaction im Sinne der folgenden Gleichung statt[2]):

CH CH / CH + O + HC CH / C H CH CNH₂ / NHCl CH = H_2O +

CH CH / CH C CH / CH C C C CH / CH NHCl CH C.NH₂ / CH

In geringerer Menge entsteht dieselbe Verbindung auch ohne Einleiten von Sauerstoff in das Gemenge von Chinolinchlorhydrat und Anilin, indem schon der Sauerstoff der Luft als Oxydationsmittel wirkt[3]). o- und m-Toluidin wirken in derselben Weise wie Anilin unter Bildung von α-(Amidomethylphenyl)chinolinen, p-Toluidin dagegen reagirt nicht in derselben Weise, woraus man schliessen kann, dass die gemeinsame Bindestelle der Chinolin- und Anilinmolekel im Benzolkern der letzteren sich stets in p-Stellung zur Amidogruppe befindet und die Reaction daher nur stattfindet, wenn diese Stelle frei ist[4]).

Aus p-Oxychinolin und Anilin entsteht in ganz analoger Weise ein p-Oxy-α-(p-amidophenyl-)chinolin, daneben aber findet auch folgende Reaction statt:

---

[1]) Weidel, M. **3**, 75. — [2]) Weidel, M. **8**, 120. Weidel u. Bamberger, M. **9**, 99. — [3]) Jellinek, M. **7**, 351. Claus, B. **14**, 1939. — [4]) Weidel u. Bamberger, M. **9**, 100.

CH CH CH
HC CH HO C C CH
+ = H_2O +
NH_2C CH CH C CH
CH CH N

CH CH CH
CH C——C C CH
+ ,
NH_2C CH CH C CH
CH CH N

d. h. es bildet sich p-(p-Amidophenyl)chinolin [1]).

Die im früheren besprochenen Basen, welche entstehen, wenn man die Chinolinalkylhaloïde mit Silberoxyd behandelt, und welche als quaternäre Ammoniumbasen aufgefasst wurden, sieht Claus als Hydrate von Verbindungen an, welche mit den hier in Rede stehenden Alkylchinolinen isomer seien und denen er eine der beiden Constitutionsformeln:

CH CH
CH oder CH
C C
N N
R R

beilegt [2]). Da jedoch diese Verbindungen nicht in wasserfreiem Zustande erhalten worden sind und ihre Constitution eine fragliche ist, so sind sie in die weiter unten folgende Zusammenstellung der Alkylchinoline nicht aufgenommen worden.

Die allgemeinen Eigenschaften der durch Kohlenwasserstoffreste substituirten Chinoline sind am Anfange dieses Capitels bereits besprochen worden; ausser diesen Reactionen aber, welche allen in die hier behandelte Körperclasse gehörenden Verbindungen eigen sind, zeigen zwei Körper, nämlich das Chinaldin und das Lepidin, noch eine Reihe von Reactionen, durch welche sie sich von den anderen Alkylchinolinen unterscheiden, während sie unter einander eine auffallende Aehnlichkeit zeigen. Die in diesen beiden Methylchinolinen in α- resp. in γ-Stellung befindliche Methylgruppe besitzt eine ganz besondere Fähigkeit, mit sauerstoffhaltigen Körpern unter Wasseraustritt Condensationsproducte zu liefern. Solche Producte entstehen:

---

[1]) Weidel u. Georgiewics, M. 9, 138. — [2]) Wischnegradsky, B. 13, 2310. Claus u. Himmelmann, B. 13, 2046; 14, 146; 15, 475. La Coste, B. 15, 186, 809. Claus u. Tosse, B. 16, 1277. Claus u. Stegelitz, B. 17, 1328. Claus u. Richter, B. 17, 1590. Claus, B. 18, 410, 1308. Bernthsen, B. 17, 1949. Bernthsen u. Hess, B. 18, 29.

Erstens mit Aldehyden.

Zweitens mit Phtalsäureanhydrid.

Lässt man einen Aldehyd auf Chinaldin einwirken, so bildet sich ganz allgemein eine Verbindung von der Formel [1]):

CH
CH
C.CH:CH.R
N

Zuweilen werden als Zwischenproducte aldolartige Verbindungen erhalten, welche jedoch leicht in Körper von dieser Form übergehen. Aus Lepidin entstehen ganz in derselben Weise Verbindungen von der allgemeinen Form [2]):

C.CH:CH.R
CH
CH
N

Durch Hydrirung werden diese Körper in Alkylchinoline mit gesättigter Seitenkette übergeführt [3]).

Nicht nur Aldehyde selbst, sondern auch deren Chlor-, Nitro- und Oxysubstitutionsproducte reagiren in dieser Weise [4]). So bildet sich aus Chinaldin und Chloral der Körper $C_9H_6N.CH_2.CHOH.CCl_3$, α-(ω-Trichlor-α-oxypropyl)chinolin.

Wird das α-(ω-Trichlor-α-oxypropyl)chinolin, $C_9H_6N.CH_2.CHOH.CCl_3$, in Chloroformlösung mit Phosphorpentachlorid behandelt, so entsteht unter Wasserabspaltung α-(ω-Trichlorpropenyl)chinolin, $C_9H_6N.CH{:}CH.CCl_3$, wird es dagegen mit alkoholischem Kali gekocht, so wird die Gruppe CCl_3 durch CO_2H ersetzt und es bilden sich neben einander zwei Säuren:

$C_9H_6N.CH_2.CHOH.CO_2H$, α-Chinolylmilchsäure,

und $C_9H_6N.CH{:}CH.CO_2H$, α-Chinolylacrylsäure.

Letztgenannte Säure geht beim Erhitzen mit in Eisessig gelöstem Bromwasserstoff in α-Chinolyl-β-brompropionsäure, $C_9H_6N.CHBr.CH_2.CO_2H$, über. Beim Behandeln mit Alkalicarbonaten in der Kälte liefert diese Säure das Lacton der α-Chinolyl-β-oxypropionsäure, $C_9H_6NCH.CH_2.CO$ (ringförmig über O geschlossen), mit siedender Alkalicarbonatlösung dagegen ent-

[1]) Jacobsen u. Reimer, B. 16, 1086, 2606. Wallach u. Wüsten, B. 16, 2008. v. Miller, B. 20, 2041. Brunner, B. 20, 2041. Eisele, B. 20, 2043. Srpek, B. 20, 2044. — [2]) Döbner u. v. Miller, B. 18, 1646. Heymann u. Königs, B. 21, 1427. — [3]) Heymann u. Königs, B. 21, 1426, 1428, 1429. — [4]) Wallach u. Wüsten, B. 16, 2009. Bulach, B. 20, 2046; 22, 285. Heymann u. Königs, B. 21, 1427.

steht α-Vinylchinolin, $C_9H_6N.CH:CH_2$. Die freie α-Chinolyl-β-oxypropionsäure wird aus ihrem Amid dargestellt, welches sich bei der Einwirkung von Ammoniak auf die β-Bromsäure bildet [1]).

Von den aus Lepidin und Aldehyden dargestellten Verbindungen sind die wichtigsten diejenigen, welche aus den Oxybenzaldehyden gebildet werden. Diese Verbindungen, $C_9H_6NCH:CH.C_6H_4OH$, bilden bei der Reduction γ-(Oxyphenäthyl)chinoline, $C_9H_6NCH_2.CH_2.C_6H_4OH$, Körper, welche deshalb ein besonderes Interesse beanspruchen, weil sie mit dem Homoapocinchen, einem aus Cinchonin erhaltenen Körper, isomer und demselben in ihrem Verhalten ausserordentlich ähnlich sind. Das γ-(p-Oxyphenäthyl) chinolin:

C—CH₂—CH₂—C(CH:CH.COH:CH.CH) ; CH, CH, N

ist vielleicht identisch mit dem Homoapocinchen [2]).

Durch Condensation von Chinaldin resp. Lepidin mit Phtalsäureanhydrid entstehen zwei gelbe Farbstoffe: das Chinolingelb aus Chinaldin [3]) und das Chinophtalon aus Lepidin [4]). Diese Körper besitzen die folgenden Constitutionsformeln:

CH, CH, C.CH<(CO)(CO)>C_6H_4, N — Chinolingelb.

C.CH<(CO)(CO)>C_6H_4, CH, CH, N — Chinophtalon.

Ausser dem Chinolingelb bildet das Chinaldin noch zwei andere Farbstoffe, das Chinolinroth und das Cyanin. Ersteres entsteht aus einem Gemenge von Chinolin und Chinaldin durch Condensation mit Benzotrichlorid. Einen ganz ähnlichen rothen Farbstoff, das Isochinolinroth, bildet Chinaldin mit einer Base von der Constitutionsformel

---

1) v. Miller u. Spady, B. **18**, 3402; **19**, 130. Einhorn, B. **18**, 3465; **19**, 904. Einhorn u. Lehnkering, A. **246**, 160. — 2) Heymann u. Könige, B. **21**, 1424. — 3) Jacobsen u. Reimer, B. **16**, 513, 1082, 2602. — 4) Traub, B. **16**, 297. Traub u. Schärges, B. **17**, 2618.

$$C_6H_4\left\langle\begin{array}{c}CH \\ \diagup\;\;\diagdown\!\!\diagdown CH \\ \quad\;\; | \\ \diagdown\;\;\diagup\!\!\diagup N \\ CH\end{array}\right.$$

, welche Isochinolin genannt wird, bei der Einwirkung von Benzotrichlorid [1]). Das Cyanin, ein blauer Farbstoff, bedarf zu seiner Bildung gleichfalls der Anwesenheit von Chinolin und Chinaldin oder von Chinolin und Lepidin. Es entsteht aus dem Gemenge dieser Basen durch Ueberführung derselben in ihre Jodalkyl(-äthyl- oder -amyl-)additionsproducte und Behandeln derselben mit Kali oder Silberoxyd [2]). Diese Farbstoffe haben deshalb eine besonders wichtige Rolle gespielt, weil sie zur Entdeckung sowohl des Chinaldins als auch des Isochinolins im Steinkohlentheer geführt haben. Da nämlich reines, synthetisch dargestelltes Chinolin die Farbstoffe nicht liefert, Gemenge dieser Base oder von Isochinolin mit methylirten Chinolinen jedoch, ebenso wie das Steinkohlentheerchinolin, sich zur Farbstoffbildung befähigt zeigten, so lag es nahe, das letztere gleichfalls als ein Gemenge isomerer und homologer Chinoline anzusehen, während man früher aus dieser Verschiedenheit im Verhalten des natürlichen und künstlichen Chinolins auf ihre chemische Verschiedenheit geschlossen hatte. Die sehr sorgfältige Untersuchung des aus Steinkohlentheer gewonnenen Chinolins ergab denn auch, dass dasselbe in der That die gesuchten Basen enthält [3]).

Methylchinoline, $C_9H_6N.CH_3$.

α-Methylchinolin, Chinaldin, bildet ein farbloses Oel vom Siedepunkt 238 bis 239°. Das Jodmethylat krystallisirt in citronengelben, zolllangen Nadeln vom Schmelzpunkt 195°, mit Alkalien bildet es das Anhydrid des Methylchinaldiniumhydroxyds, $C_{10}H_8NCH_3.O.CH_3NC_{10}H_8$. Das Jodäthylat bildet gelbe Nadeln vom Schmelzpunkt 232°, das Jodpropylat schmilzt bei 166 bis 167°, das Jodisobutylat bei 186°, das Jodamylat auf 175°.

Darstellung des Chinaldins: Ein Gemenge von 1½ Thlen. Paraldehyd, 1 Thl. Anilin und 2 Thle. roher Salzsäure wird auf dem Wasserbade einige Stunden erwärmt. Die Lösung wird mit Natronlauge übersättigt und das Chinaldin mit Wasserdämpfen übergetrieben.

β-Methylchinolin bildet eine weisse Krystallmasse, die bei + 10 bis 14° schmilzt, es siedet bei 250°. Das Jodmethylat krystallisirt in harten, gelben Nadeln vom Schmelzpunkt 221°, das Jodamylat in Tafeln vom Schmelzpunkt 215°.

---

[1]) O. Fischer, B. 15, 721. Jacobsen, B. 15, 2646. Hofmann, B. 20, 1. Actiengesellschaft f. Anilinfabrikation D. R.-P. 40420; B. 20, 618 Ref. Vogel, D. R.-P. 39779; B. 20, 620 Ref. — [2]) Williams, Jb. 1856, 532; Ch. 1, 15. Hofmann, Jb. 1862, 351. Nadler u. Merz, J. 100, 129; Z. 1867, 343. Spalteholz, B. 16, 1847. — [3]) Hoogewerff u. v. Dorp, R. 3, 337. Oechsner de Coninck, R. 4, 58. Jacobsen u. Reimer, B. 16, 1084.

γ-Methylchinolin, Lepidin, stellt ein chinolinähnlich riechendes Oel vom Siedepunkt 256,8⁰ dar. Das Goldchloriddoppelsalz schmilzt bei 188 bis 190⁰.

o-Methylchinolin, ein gelbliches Oel, siedet bei 247,3 bis 248,3⁰.

m-Methylchinolin, ölig, siedet bei 259,7⁰. Das Pikrat schmilzt bei 206⁰.

p-Methylchinolin, gleichfalls ölig, siedet bei 257,4 bis 258,6⁰.

ana-Methylchinolin ist ein schwach gelbliches Oel, das mit Wasserdämpfen sich verflüchtigt, das Pikrat schmilzt bei 208 bis 209⁰.

Aethylchinoline, $C_9H_6NC_2H_5$.

α-Aethylchinolin ist flüssig, es siedet bei 256,6 bis 258,6⁰, riecht nach Chinaldin; das Jodmethylat bildet grüngelbe Nadeln und schmilzt bei 180⁰.

β-Aethylchinolin stellt eine farblose, stark lichtbrechende Flüssigkeit vom Siedepunkt 265⁰ dar; das Pikrat schmilzt bei 163⁰.

γ-Aethylchinolin siedet bei 271 bis 274⁰; das Nitrat bildet weisse, bei 115,5⁰ schmelzende Nadeln, das Jodmethylat gelbe Krystalle vom Schmelzpunkt 149⁰.

Propylchinoline, $C_9H_6NC_3H_7$.

α-Isopropylchinolin ist ein farbloses Oel vom Siedepunkt 255⁰; das Pikrat bildet gelbe Blätter vom Schmelzpunkt 150⁰.

β-Isopropylchinolin bildet eine farblose Krystallmasse, die bei + 10⁰ schmilzt, siedet bei 275 bis 280⁰.

m-Isopropylchinolin ist ein farbloses Oel, riecht chinolinartig, ist mit Wasserdämpfen flüchtig; das Platindoppelsalz schmilzt bei 219 bis 220⁰, das Pikrat bei 205 bis 206⁰, das Chromat bei 92⁰, das Jodmethylat bei 200⁰.

Butylchinolin, $C_9H_6NC_4H_9$.

α-Isobutylchinolin siedet bei 270 bis 271⁰; das Pikrat schmilzt bei 161⁰.

Furfurchinolin, $C_9H_6NC_4H_3O$.

α-Furfurchinolin krystallisirt in sehr langen, farblosen, derben Nadeln, schmilzt bei 92⁰, siedet über 300⁰; das Pikrat schmilzt bei 186⁰.

Phenylchinoline, $C_9H_6N.C_6H_5$.

α-Phenylchinolin krystallisirt in langen, seideglänzenden Nadeln vom Schmelzpunkt 83⁰, siedet oberhalb 360⁰. Das Chloräthylat bildet lange, feine Nadeln mit 2 Mol. Wasser, das Jodäthylat bei 195⁰ schmelzende Prismen. α-(o-Oxyphenyl)chinolin, $C_9H_6N.C_6H_4OH$, bildet hellgelbe, bei 115⁰ schmelzende Nadeln, das Pikrat schmilzt bei 184⁰. α-(m-Nitrophenyl)chinolin, $C_9H_6NC_6H_4NO_2$, krystallisirt in weissen Nadeln vom Schmelzpunkt 124⁰; α-(m-Amidophenyl)chinolin bildet lange, glänzende, bei 120⁰ schmelzende Nadeln. α-(m-Oxyphenyl)chinolin stellt lange Nadeln dar, die bei 156⁰ schmelzen. α-(p-Amidophenyl)chinolin schmilzt bei 138⁰, bildet Salze mit 1 Mol. und 2 Mol. Salzsäure. α-(p-Oxyphenyl)-chinolin bildet feine Krystallnadeln, schmilzt bei 237 bis 238⁰ und destillirt unzersetzt. Als Nebenproducte bei der Darstellung des letzteren bilden sich α-(Nitro-p-oxyphenyl)chinolin vom Schmelzpunkt 157⁰ und α-(Dioxyphenyl)chinolin.

β-Phenylchinolin, sein salzsaures Salz bildet weisse Nadeln vom Schmelzpunkt 93⁰.

γ-Phenylchinolin krystallisirt in weissen, krystallinischen Flocken vom Schmelzpunkt 61 bis 62⁰, die Lösungen seiner Salze fluoresciren blauviolett.

Beim Nitriren dieser Verbindung entstehen drei in der Phenylgruppe nitrirte γ-Phenylchinoline. Das α-Nitroproduct schmilzt bei 187°, das entsprechende Amidoderivat bildet farblose, glänzende Blättchen vom Schmelzpunkt 150°, das daraus erhaltene Phenol platte Nadeln vom Schmelzpunkt 243°. — Das β-Nitroproduct stellt farblose, schwere, bei 117 bis 118° schmelzende Nadeln dar, das daraus erhaltene Amidoderivat bildet vierseitige Prismen vom Schmelzpunkt 198°, das Phenol schmilzt bei 235°. — Das γ-Nitroderivat krystallisirt in Tafeln, die bei 135° schmelzen; der Amidokörper hat den Schmelzpunkt 115°, das Phenol schmilzt bei 205°.

o-Phenylchinolin ist ein hellgrün fluorescirendes Oel, das unter 80 mm Druck bei 270 bis 276° siedet. Das Jodmethylat bildet bei 163° schmelzende Tafeln.

p-Phenylchinolin krystallisirt in rosettenförmig vereinigten rhombischen Tafeln vom Schmelzpunkt 110 bis 111°, siedet unter 77 mm Druck bei 260°. Das Jodäthylat schmilzt bei 169°, das Jodmethylat bei 194°. Beim Nitriren entsteht ein Mononitro-p-phenylchinolin vom Schmelzpunkt 173° und ein Dinitroproduct, das gelblichweisse, bei 208° schmelzende Kryställchen bildet. Durch Einwirkung von rauchender Schwefelsäure entstehen zwei Sulfosäuren, von denen die eine das p-(p-Sulfophenyl)chinolin darstellt.

Tolylchinoline, $C_9H_6N.C_6H_4CH_3$.

α-Tolylchinolin ist nur in seinen Derivaten bekannt. α-(p-Amidotolyl)chinolin bildet farblose Kryställchen vom Schmelzpunkt 112°, liefert Salze mit 1 Mol. und 2 Mol. Säure, von denen erstere färben. α-(p-Oxytolyl)chinolin krystallisirt in rhombischen Blättchen vom Schmelzpunkt 195 bis 196°. Bei seiner Darstellung entstehen als Nebenproducte α-(Nitro-p-oxytolyl)chinolin vom Schmelzpunkt 160° und α-(Dioxytolyl)chinolin, bei 89° schmelzende, farblose Blättchen.

Phenäthylchinoline, $C_9H_6NCH_2.CH_2.C_6H_5$.

α-Phenäthylchinolin, Benzylchinaldin (durch Reduction von Benzylidenchinaldin gewonnen), bildet farblose Krystalle, die bei 30° schmelzen. Das Pikrat krystallisirt in hellgelben Prismen vom Schmelzpunkt 130°.

γ-Phenäthylchinolin, Benzyllepidin (durch Hydriren von Benzylidenlepidin gewonnen), ist krystallinisch, schmilzt bei 100 bis 101°. γ-(p-Oxyphenäthyl)chinolin, p-Oxybenzyllepidin, $C_9H_6NCH_2.CH_2.C_6H_4OH$, schmilzt bei 179 bis 180°.

Propylphenylchinolin, $C_9H_6N.C_6H_4C_3H_7$.

α-(p-Isopropylphenyl)chinolin bildet grosse, farblose, bei 60° schmelzende Nadeln, das Platindoppelsalz krystallisirt mit 2 Mol. Wasser in kleinen Nadeln, das Pikrat schmilzt bei 195°.

Verbindungen mit ungesättigter Seitenkette und deren Derivate.

α-Vinylchinolin, $C_9H_6N.CH:CH_2$, ist ein etwas wasserlösliches, basisches Oel, dessen Platindoppelsalz orangefarbene Nadeln vom Schmelzpunkt 186 bis 187° darstellt und mit 4 Mol. Wasser krystallisirt. Das Golddoppelsalz schmilzt bei 158 bis 159°.

α-Propenylchinolin, $C_9H_6N.CH:CH.CH_3$ (aus Chinaldin und Acetaldehyd), siedet bei 249 bis 253°. α-(ω-Trichlor-α-oxypropyl)chinolin, $C_9H_6N.CH_2.CHOH.CCl_3$, krystallisirt in feinen, farblosen Nadeln vom Schmelzpunkt 146 bis 147°. α-(ω-Trichlorpropenyl)chinolin, $C_9H_6N.CH:CH.CCl_3$, bildet Blättchen vom Schmelzpunkt 145°.

α-Chinolyl-α-oxypropionsäure, $C_9H_6N.CH_2.CHOH.CO_2H$, krystallisirt mit 1 Mol. Wasser in gelbrothen, bei 123 bis 125° schmelzenden Kry-

stallen. α-Chinolylacrylsäure, $C_9H_6N.CH:CH.CO_2H$, krystallisirt in Blättchen vom Schmelzpunkt 193°. α-Chinolyl-β-brompropionsäure, $C_9H_6N.CHBr.CH_2.CO_2H$, ihr Bromhydrat stellt harte Krystalle dar. α-Chinolyl-β-oxypropionsäure, $C_9H_6N.CHOH.CH_2.CO_2H$, bildet farblose Prismen vom Schmelzpunkt 176°; der Methylester krystallisirt in grossen, bei 62° schmelzenden Prismen. Das Hydrochlorat der Säure stellt derbe Prismen vom Schmelzpunkt 187 bis 188°, das Platindoppelsalz gelbrothe Prismen vom Schmelzpunkt 218° dar; das Amid der β-Oxysäure schmilzt bei 151 bis 152°; das Lacton bildet weisse, aus Nadeln bestehende Flocken vom Schmelzpunkt 83°; sein Chlorhydrat krystallisirt in glänzenden, bei 138° schmelzenden Nadeln.

α-Chinolyl-α-oxypropionsäure liefert bei der Oxydation mit Kaliumpermanganat den α-Chinolylacetaldehyd, $C_9H_6NCH_2.CHO$, derselbe schmilzt bei 103 bis 104°. Aus α-Chinolinacrylsäure entsteht bei der Oxydation α-Chinolinaldehyd, C_9H_6NCHO. Er krystallisirt in monoklinen Täfelchen vom Schmelzpunkt 70 bis 71°.

γ-Propenylchinolin, nur das Hydrat der Trichlorverbindung $C_9H_6NCH:CH.CCl_3 + H_2O = C_9H_6N.CH_2.CHOH.CCl_3$, γ-(ω-Trichlor-α-oxypropyl)chinolin ist bekannt, dieses schmilzt bei 175°.

α-Oxyisobutylchinaldin, $C_9H_6NCH_2.CHOH.CH(CH_3)_2$, das aldolartige Zwischenproduct aus Chinaldin und Isobutylaldehyd, bildet schneeweisse, verfilzte, mikroskopische Nädelchen vom Schmelzpunkt 93°, das Pikrat schmilzt bei 143 bis 145°, die entwässerte Base ist nicht bekannt.

α-Furfurvinylchinolin, α-Chinolylfurfuräthylen, $C_9H_6N.CH:CH.C_4H_3O$, stellt rhombische Tafeln dar.

α-Styrylchinolin, Benzylidenchinaldin, $C_9H_6NCH:CH.C_6H_5$, krystallisirt in farblosen, glänzenden, bei 99 bis 100° schmelzenden Nadeln. α(o-Oxystyryl)chinolin bildet Blättchen vom Schmelzpunkt 209 bis 210°. α-(m-Nitrostyryl)chinolin, $C_9H_6NCH:CH.C_6H_4NO_2$, bildet farblose, glänzende Nadeln, schmilzt bei 154 bis 155°. α-(p-Nitrostyryl)chinolin bildet ein bei 160° schmelzendes, in weissen, seideglänzenden Nadeln krystallisirendes Hydrat, die wasserfreie Verbindung schmilzt bei 164 bis 165° und stellt warzenförmig vereinigte Nadeln dar. α-(p-Amidostyryl)chinolin krystallisirt in tafelförmigen Prismen vom Schmelzpunkt 171 bis 173°; ihr Acetylderivat schmilzt bei 194°. α-(p-Oxystyryl)chinolin bildet gelbe, bei 254 bis 255° schmelzende Blättchen.

Bei Anwendung der Skraup'schen Synthese auf α-(p-Amidostyryl)chinolin bildet sich ein Aethylendichinolin, $C_9H_6N.CH:CH.NC_9H_6$, Chinolylvinylchinolin, welches in weissen, zu Warzen gruppirten Nädelchen vom Schmelzpunkt 146 bis 147° krystallisirt. Dieser Körper bildet ein Dibromid, $C_9H_6N.CHBr.CHBr.C_9H_6N$, warzenförmig gruppirte Nädelchen; bei der Reduction des Aethylendichinolins mit Jodwasserstoffsäure und Phosphor entsteht Aethandichinolin, $C_9H_6N.CH_2.CH_2.C_9H_6N$, Chinolyläthylchinolin, welches weisse, glänzende Prismen vom Schmelzpunkt 106,5° darstellt.

Nach der Döbner-Miller'schen Methode behandelt, liefert das α-(p-Amidostyryl)chinolin ein Aethylenchinolinchinaldin, $C_9H_6N.CH:CH.C_{10}H_8N$, Chinolylvinylchinaldin, röthliche, glänzende, blätterige Krystalle vom Schmelzpunkt 157,5°.

γ-Styrylchinolin, Benzylidenlepidin, $C_9H_6NCH:CH.C_6H_5$, schmilzt bei 92°. γ-(o-Oxystyryl)chinolin, $C_9H_6N.CH:CH.C_6H_4OH$, feine gelbe Kryställchen, Schmelzpunkt 219°, die p-Oxyverbindung bildet gelbe, bei 252 bis 253° schmelzende Nädelchen, das m-Nitroproduct, $C_9H_6N.CH:CH.C_6H_4NO_2$, grünlichgelbe Krystalle vom Schmelzpunkt 135 bis 136°.

Chinolincarbonsäuren.

Die Chinolincarbonsäuren sind ebenso wie die Sulfosäuren der Chinolinreihe gleichzeitig Basen und Säuren, sie lösen sich daher sowohl in Alkalien als auch in Mineralsäuren und bilden mit den Repräsentanten dieser beiden Körperclassen Salze. Die Carbonsäuren des Chinolins haben noch die Fähigkeit, Alkylhaloïde zu addiren und Verbindungen von der allgemeinen Form

$$C_9H_7 . N . R . Cl (Br, J) . CO_2H$$

zu liefern. Schon beim Erwärmen ihrer wässerigen Lösungen verlieren diese Körper Halogenwasserstoff und gehen in Betaïne über. So bildet zum Beispiel:

CO_2H … N … C_7H_7 Br = HBr + CO_2 … N … C_7H_7

Diese Betaïne verwandeln sich unter der Einwirkung von Alkalien in Säuren, welche mit ihnen isomer sind, deren Constitution jedoch noch nicht aufgeklärt worden ist[1]).

Die Carboxylgruppe der Chinolincarbonsäuren lässt sich ähnlich wie bei den Säuren der Benzolreihe leicht durch Wasserstoff ersetzen. Diese Abspaltung der Carboxylgruppe erreicht man entweder durch trockene Destillation der Kalk- oder Silbersalze oder durch Erhitzen der freien Säuren. Namentlich sind es die in α-Stellung carboxylirten Chinoline, welche leicht in diesem Sinne reagiren.

Als allgemeine Darstellungsweisen der Chinolincarbonsäuren sind die folgenden zu erwähnen: Erstens die Einwirkung von Oxydationsmitteln auf Alkylchinoline. Man wendet zu dieser Reaction entweder Kaliumbichromat und Schwefelsäure oder eine sehr verdünnte wässerige Lösung von Kaliumpermanganat an; stärkere Permanganatlösungen greifen den Chinolinkern selbst unter Spaltung des Benzol- oder Pyridinringes an. Die in α-Stellung befindlichen Alkylgruppen scheinen am leichtesten in Carboxyle überzugehen. Nach dieser Methode sind die folgenden Chinolincarbonsäuren dargestellt worden:

α-Chinolincarbonsäure aus Chinaldin[2]).
β-Chinolincarbonsäure aus β-Aethylchinolin[3]).
γ-Chinolincarbonsäure aus Lepidin[4]).

---

[1]) Claus u. Muchall, B. **18**, 363. Claus, B. **18**, 1310. — [2]) Döbner u. v. Miller, B. **16**, 2472. — [3]) Riedel, B. **16**, 1613. — [4]) Weidel, M. **2**, 79. Hoogewerff u. van Dorp, R. **2**, 1.

Die letztgenannte Säure bildet sich auch bei der Oxydation von Cinchonin, $C_{19}H_{22}N_2O$, und einigen anderen Alkaloïden[1]), weshalb ihr der Name Cinchoninsäure beigelegt worden ist.

Diese Oxydation des Cinchonins ist von ausserordentlicher Wichtigkeit für die Erkennung der Constitution nicht nur dieses Chinaalkaloïds, sondern auch mehrerer mit demselben verwandter Basen, wie des Chinins, gewesen.

Die Entstehung der Cinchoninsäure (γ-Chinolincarbonsäure) bei der Oxydation von Cinchonin mit Kaliumpermanganat kennzeichnete dieses Alkaloïd als ein Monoderivat des Chinolins, und zwar als ein in γ-Stellung substituirtes Chinolin. Man nahm lange Zeit hindurch an, dass die sogenannte „zweite Hälfte" der Cinchoninmolekel, das heisst derjenige Theil derselben, welcher bei der Oxydation nicht in Cinchoninsäure übergeht, gleichfalls als Chinolinderivat, und zwar als ein Hydroproduct desselben, aufzufassen sei. Erst in neuester Zeit ist es Skraup gelungen, die Natur des syrupösen Oxydationsproductes, welches neben Cinchoninsäure bei der Oxydation des Cinchonins entsteht, etwas näher aufzuklären. Es hat sich dabei gezeigt, dass dieses Product seine Entstehung nicht einem in der Cinchoninmolekel enthaltenen zweiten Chinolinkern verdankt, sondern dass dasselbe nur Substanzen enthält, welche Derivate des Piperidins, $C_5H_{11}N$, darstellen. Es ergiebt sich daraus, dass das Cinchonin, und jedenfalls auch die als Derivate desselben anzusehenden anderen Chinaalkaloïde, in ihrer Molekel einen normalen Chinolinkern und einen Piperidinring enthalten und dass diese beiden ringförmigen Gebilde durch eine Kette von mindestens zwei Kohlenstoffatomen an einander gefesselt sind.

Ferner entsteht die

m-Chinolincarbonsäure aus m-Methylchinolin[2]).

Das Acridin, eine Base von der Constitution

```
      CH    CH    CH
   CH//\C/|\C/\\CH
    |    ||  |  ||    |
    |    ||  |  ||    |
   CH\\/C\|/C\//CH
      CH    N    CH
```

liefert bei der Oxydation ganz in derselben Weise, wie aus Chinolin Chinolinsäure entsteht, α-β-Chinolindicarbonsäure oder Acridinsäure:

---

1) Weidel, A. 173, 76. Caventou u. Willm, A. Suppl. 7, 247. Königs, B. 12, 98. Skraup, B. 12, 232; M. 2, 601; 7, 517; A. 201, 294; M. 9, 783. Forst u. Böhringer, B. 14, 436; 15, 519. Claus u. Weller, B. 14, 1921. — 2) Skraup u. Brunner, M. 7, 139.

Chinolin giebt Chinolinsäure

Acridin giebt Acridinsäure

Die Acridinsäure spaltet leicht die α-Carboxylgruppe ab und man erhält alsdann β-Chinolincarbonsäure [1]).

Metachinolincarbonsäure bildet sich auch durch Oxydation eines Dichinolyls, $(C_9H_6N)_2$, mit Eisessig und Chromsäure. Es findet hierbei vollständige Zerstörung des einen Chinolinkerns statt, und nur das Kohlenstoffatom, welches die Bindung mit dem zweiten Chinolinkern vermittelte [2]), bleibt als Carboxylgruppe an diesem haften:

(C_9H_6N) ... N giebt CO_2H ... N

Eine zweite Darstellungsweise der Chinolincarbonsäuren geht aus von den Cyanchinolinen. Die Cyanchinoline, welche aus den Chinolinsulfosäuren unter der Einwirkung von Cyankalium entstehen, werden durch Erhitzen mit rauchender Salzsäure in die ihnen entsprechenden Carbonsäuren verwandelt. Der Vorgang lässt sich folgendermaassen formuliren:

$$C_9H_6NCN + 2H_2O + HCl = C_9H_6NCO_2H + NH_4Cl.$$

Aus o- und p-Chinolinsulfosäure sind so mittelst der Cyanide die entsprechenden Carbonsäuren erhalten worden [3]). Die beiden ana-Chinolinsulfosäuren gehen bei derselben Reaction in zwei verschiedene Chinolincarbonsäuren, die ana- und ps-ana-Säure, über [4]).

Ferner lässt sich auch die Skraup'sche Methode, auf Amidobenzoësäuren angewendet, zur Gewinnung von im Benzolkern carboxylirten

[1]) Gräbe u. Caro, B. 13, 101. — [2]) O. Fischer u. v. Loo, B. 17, 1901. — [3]) La Coste, Bd. 15, 196. O. Fischer u. Willmack, B. 17, 440. — [4]) La Coste, B. 15, 196. O. Fischer u. Körner, B. 17, 765. Lellmann u. Lange, B. 20, 1449. Lellmann, B. 20, 2172.

Chinolinen verwerthen. o- und p-Amidobenzoësäure liefern hierbei o- resp. p-Chinolincarbonsäure, während aus der m-Amidobenzoësäure ana-Chinolincarbonsäure neben geringen Spuren der m-Säure gebildet wird[1]). Unter etwas anderen Versuchsbedingungen entsteht dagegen aus m-Amidobenzoësäure die ps-ana-Chinolincarbonsäure[2]). Beide ana-Chinolincarbonsäuren liefern bei der Reduction entsprechend den ana-Sulfosäuren dasselbe Hydroproduct:

```
        CO2H
         C     CH2
   CH //  \ C /  \ CH2
      |     ||    |
   CH \\  / C \  / CH2
         CH     NH
```

Die m-Chinolincarbonsäure lässt sich auf Umwegen auch mittelst der Skraup'schen Synthese in grösseren Mengen, und zwar auf folgende Weise gewinnen: Die α-Amidophtalsäure giebt, mit Nitrobenzol, Glycerin und Schwefelsäure behandelt, o-m-Chinolindicarbonsäure:

```
        /\  /\
       |  ||  |
  CO2H |  ||  |
        \/  \/
       CO2H N
```

und diese spaltet die in o-Stellung befindliche Carboxylgruppe leicht ab unter Bildung von m-Chinolinmonocarbonsäure[3]).

Zur Ermittelung der Stellung, welche die Carboxylgruppe in der aus m-Amidobenzoësäure erhaltenen, hier als ana-Verbindung bezeichneten Säure einnähme, wurde folgender Versuch ausgeführt. Unterwirft man Amidoterephtalsäure der Skraup'schen Reaction, so entsteht o-ana-Chinolindicarbonsäure:

```
       CO2H
       /\  /\
      |  ||  |
      |  ||  |
       \/  \/
     CO2H  N
```

Beim Erhitzen entsteht aus dieser Säure durch Kohlensäureabspaltung ein Gemenge von o- und ana-Chinolincarbonsäure. Letztere wurde isolirt und durch ihre Identität mit der aus m-Amidobenzoësäure gewonnenen Substanz für die Carboxylgruppe der letzteren die ana-Stellung nachgewiesen[4]). Derselbe Nachweis ist auch in der Weise geführt

[1]) Schlosser u. Skraup, M. 2, 519, 526, 530. Skraup u. Brunner, M. 7, 519. — [2]) Lellmann u. Alt, A. 237, 318. — [3]) Tortelli, A. L. 1886, 523. — [4]) Skraup u. Brunner, M. 7, 519.

worden, dass man eine o-Brom-ana-chinolincarbonsäure darstellte, diese durch Einwirkung von Zinn und Salzsäure in ana-Tetrahydrochinolincarbonsäure überführte und letztere mit dem Reductionsproduct der aus m-Amidobenzoësäure gewonnenen Verbindung verglich. Beide Hydrosäuren erwiesen sich als identisch[1]).

Es sind, wie aus dem Gesagten hervorgeht, acht Chinolinmonocarbonsäuren bekannt.

Chinolincarbonsäuren, $C_9H_6NCO_2H$.

α-Chinolincarbonsäure, Chinaldinsäure, krystallisirt mit 2 Mol. Wasser in asbestähnlichen, farblosen Nadeln, die bei 156° schmelzen. Sie bildet mit Säuren und Basen gut krystallisirende Salze, beim Erhitzen spaltet sie sich in Chinolin und Kohlensäure.

β-Chinolincarbonsäure bildet schwach gelblich gefärbte, undeutliche Krystalle oder feine Nadeln vom Schmelzpunkt 273°. Das Pikrat schmilzt bei 216°.

γ-Chinolincarbonsäure, Cinchoninsäure, krystallisirt mit 1 Mol. Wasser in feinen Nadeln, mit 2 Mol. Wasser in monoklinen Tafeln und Prismen, schmilzt bei 253 bis 254°. Das Cinchoninsäurebenzylbromid bildet farblose, seideglänzende Nadeln vom Schmelzpunkt 130°. Das Cinchoninsäurebenzylbetaïn, $C_9H_6\overline{NC_7H_7.C}O_2$, krystallisirt mit 3 Mol. Wasser, schmilzt im Krystallwasser bei 83 bis 84°, wird wieder fest und schmilzt dann bei 190°. Durch Alkalien geht es in die isomere Benzylchinolincarbonsäure über, welche in langen, gelb gefärbten, glänzenden Nadeln krystallisirt und bei 218° schmilzt.

o-Chinolincarbonsäure krystallisirt in Nadeln vom Schmelzpunkt 186 bis 187,5°, ist sublimirbar. Das Ammoniaksalz wird von Eisenvitriol purpurroth gefärbt, später entsteht ein purpurrother Niederschlag. Das Jodmethylat bildet feine, goldgelbe Nadeln.

m-Chinolincarbonsäure krystallisirt in feinen Nädelchen, die bei 248,5 bis 250° schmelzen.

p-Chinolincarbonsäure bildet ein aus vierseitigen Tafeln bestehendes Krystallpulver vom Schmelzpunkt 291 bis 292°.

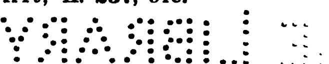
ana-Chinolincarbonsäure krystallisirt wasserfrei, bildet ein körnig krystallinisches, bei 360° noch nicht geschmolzenes Pulver.

ps-ana-Chinolincarbonsäure stellt ein weisses Krystallpulver dar, das Chlorhydrat krystallisirt mit 1 Mol. Wasser, die freie Säure schmilzt bei 338°.

III. Disubstitutionsproducte des Chinolins.

Die zweifach substituirten Chinoline können bei Gleichheit der Substituenten in 21 isomeren Modificationen, bei Verschiedenheit der eintretenden Atome oder Atomgruppen in 42 verschiedenen Formen existiren. Die Aufgabe der Bestimmung der Stellungen, welche die Substituenten einnehmen, wird daher hier schon, abgesehen von den Fällen, in denen

[1]) Lellmann u. Alt, A. 237, 318.



die Darstellungsweise einen Anhaltspunkt zur Lösung dieser Frage bietet, eine sehr schwierige. Als allgemeinstes Mittel zur Ortsbestimmung dient auch bei den höher substituirten Chinolinen die Oxydation, welche meistens darüber Aufschluss giebt, ob die Substituenten sich im Benzol- oder im Pyridinkern befinden. In einigen Fällen ist es gelungen, durch geeignete Abänderung der Versuchsbedingungen bei der Oxydation einmal den Benzolring und einmal den Pyridinring zu zerstören und aus der Constitution der resultirenden Producte die Stellung, welche die Substituenten in dem zu untersuchenden Chinolinderivat einnahmen, zu bestimmen.

Chinolindisulfosäuren.

Die Chinolindisulfosäuren, $C_9H_5N(SO_3H)_2$, sind nur wenig untersucht worden. Sie stellen starke, zweibasische Säuren dar, in denen die basische Natur des Chinolins sich nicht mehr erkennen lässt.

In der Kalischmelze verhalten sich die Chinolindisulfosäuren ganz analog den Monosulfosäuren, indem sie die Sulfogruppen durch Hydroxylgruppen ersetzen und so zuerst Oxychinolinsulfosäuren und dann Dioxychinoline bilden. Cyankalium führt die Disulfosäuren in Dicyanchinoline über.

Zu ihrer Darstellung geht man von dem Gemenge von o- und ana-Chinolinsulfosäure aus, welches man beim Sulfuriren von Chinolin erhält; dasselbe wird mit rauchender Schwefelsäure in zugeschmolzenen Röhren längere Zeit auf 250° erhitzt. Man erhält so ein Gemenge zweier Disulfosäuren, welche als α- und β-Säure bezeichnet worden sind. Da beide auch aus der reinen o-Sulfosäure allein entstehen, so muss in beiden eine Sulfogruppe sich in der o-Stellung befinden. Der chemische Ort, welchen die zweite Sulfogruppe inne hat, ist nicht ermittelt worden. Die Trennung der beiden gemeinsam entstehenden Säuren wird vermittelst der verschiedenen Löslichkeit ihrer Baryumsalze erreicht [1]).

Ausser den erwähnten ist noch eine dritte Chinolindisulfosäure durch Einwirkung von concentrirter Schwefelsäure auf Tetrahydrochinolin bei 300° dargestellt worden. In ihr ist die Stellung beider Sulfogruppen unbekannt [2]).

o-?-Chinolindisulfosäure (α-Säure), $C_9H_5N(SO_3H)_2 + 3$ aq., krystallisirt in hellgelb gefärbten Nadeln. Das Baryumsalz fixirt gleichfalls 3 Mol. Krystallwasser, bildet kurze, feine, farblose Nadeln und löst sich leicht in heissem Wasser. Das Kaliumsalz hat die Formel $C_9H_5N(SO_3K)_2 + 3^1/_2$ aq.

o-?-Chinolindisulfosäure (β-Säure), $C_9H_5N(SO_3H)_2 + 1^1/_2$ aq., bildet ein weisses, amorphes Pulver. Das Baryumsalz enthält 2 Mol. Krystallwasser und ist in heissem Wasser fast unlöslich. Das Kaliumsalz krystallisirt mit 1 Mol. Wasser.

?-?-Chinolindisulfosäure, $C_9H_5N(SO_3H)_2$, (aus Tetrahydrochinolin) ist nur in Gestalt ihres Baryumsalzes erhalten worden.

---

[1]) La Coste u. Valeur, B. 19, 995; 20, 98, 1820, 3199. — [2]) Hoffmann u. Königs, B. 16, 736.

Dicyanchinolin.

Von den theoretisch möglichen Dicyanchinolinen ist nur eines bekannt. Dasselbe bildet sich durch Schmelzen von α-chinolindisulfosaurem Kalium mit Cyankalium und ist daher als α-Dicyanchinolin bezeichnet worden. Es enthält ebenso wie die Disulfosäure, aus der es entsteht, eine Cyangruppe in der o-Stellung[1]).

o-?-Dicyanchinolin (α-Dicyanchinolin), $C_9H_5N.(CN)_2$, krystallisirt in kurzen, grauen Nadeln, löst sich in Säuren und Alkalien und schmilzt bei 220 bis 222°.

Oxychinolinsulfosäuren.

Die Oxychinolinsulfosäuren, $C_9H_5N.OH.SO_3H$, sind gleichzeitig Phenole und Säuren; sie bilden daher zwei Reihen von Salzen. Lässt man Alkalicarbonatlösungen auf die Säuren einwirken, so wird nur der Wasserstoff der Sulfogruppe substituirt und man erhält Salze von der Formel $C_9H_6N.OH.SO_3Me$, aus denen durch doppelte Umsetzung die Salze der Schwermetalle erhalten werden. Lässt man dagegen freies Alkali auf die Säuren reagiren, so findet auch Substitution des Hydroxylwasserstoffs statt und es entstehen Salze von der Formel $C_9H_5N.OMe.SO_3Me$.

Durch energische Einwirkung schmelzenden Kalis auf Oxychinolinsulfosäuren werden dieselben in Dioxychinoline übergeführt.

Zur Gewinnung der Oxychinolinsulfosäuren geht man entweder von Oxychinolinen aus und führt in dieselben eine Sulfogruppe ein oder man schmilzt Chinolindisulfosäuren mit Aetzkali.

Nach der ersten der genannten Methoden ist aus ana-Oxychinolin[2]) eine ana-Oxychinolinsulfosäure und aus dem Methyläther des Carbostyrils[3]) eine α-Methoxychinolinsulfosäure dargestellt worden.

Nach der zweiten Darstellungsweise sind zwei Oxychinolinsulfosäuren aus den beiden Chinolindisulfosäuren erhalten worden, welche durch Sulfuriren von o- und ana-Chinolinsulfosäure entstehen. Man muss hierbei die Temperatur von 150° einhalten, da bei höherem Erhitzen auch die zweite Sulfogruppe angegriffen wird. Die so erhaltenen Verbindungen werden als α- und β-Oxychinolinsulfosäure unterschieden[4]). Die Oxydation der α-Oxysäure hat ergeben, dass beide Substituenten sich in ihr im Benzolkern befinden[5]).

α-Methoxy-?-chinolinsulfosäure, Methylcarbostyrilsulfosäure, $C_9H_5N.OCH_3.SO_3H$, krystallisirt in weissen Nadeln, Baryum- und Silbersalz sind schwer löslich, durch Aetzkali wird die Sulfogruppe nicht verändert. Mit Phosphorpentachlorid bildet die Säure Trichlorchinolin.

---

[1]) La Coste u. Valeur, B. 20, 99. — [2]) Riemerschmied, B. 16, 724. — [3]) Feer u. Königs, B. 18, 2395. — [4]) La Coste u. Valeur, B. 19, 997, 998; 20, 100. — [5]) La Coste u. Valeur, B. 20, 103.

ana-Oxy-?-chinolinsulfosäure, $C_9H_5N.OH.SO_3H + H_2O$, krystallisirt in hellgelben, glänzenden Blättchen, schmilzt bei 270° und giebt mit Eisenchlorid eine schwarzgrüne Färbung. Ihre Salze sind gelb gefärbt.

Oxychinolinsulfosäure (α-Säure), $C_9H_5N.OH.SO_3H + H_2O$, krystallisirt in hellgelben Flocken. Das primäre Kaliumsalz fixirt 1 Mol. Krystallwasser, das Baryumsalz 3 Mol., das Calciumsalz 6 Mol., das Kupfersalz 4 Mol. Diese Salze entsprechen alle der Formel $C_9H_5NOHSO_3Me$. Die secundären Salze $C_9H_5NOMeSO_3Me$: das Baryumsalz enthält 3 Mol., das Calciumsalz $1\frac{1}{2}$ Mol. Krystallwasser.

Oxychinolinsulfosäure (β-Säure), $C_9H_5N.OH.SO_3H + H_2O$, krystallisirt in gelb gefärbten, stark glänzenden Blättchen, schmilzt bei 270 bis 275°.

Dioxychinoline.

Es ist eine ganze Reihe von Dioxychinolinen, $C_9H_5N(OH)_2$, dargestellt worden. Der Eintritt der beiden Hydroxylgruppen hat die basischen Eigenschaften des Chinolins schon fast vollständig neutralisirt, so dass die Dioxychinoline nicht mehr dazu befähigt sind, mit Säuren beständige Salze zu bilden. Die Hydroxylgruppen zeigen, je nachdem sie sich im Benzol- oder im Pyridinkern befinden, ganz verschiedene Eigenschaften, wie das schon bei den Monooxychinolinen hervorgehoben wurde. Am deutlichsten tritt diese Verschiedenheit bei denjenigen Dioxychinolinen hervor, welche gleichzeitig im Benzol- und im Pyridinkern substituirt sind. Bei der Einwirkung von Phosphorpentachlorid z. B. wird nur die im Pyridinring befindliche Hydroxylgruppe durch Chlor ersetzt, während andererseits die im Benzolkern befindliche Hydroxylgruppe sich zur Bildung von Salzen und Aethern befähigter zeigt. Man sollte erwarten, dass die Dioxychinoline mit zwei Aequivalenten der Metalle Salze und mit zwei Alkoholradicalen Aether zu bilden vermögen, das ist jedoch nicht allgemein der Fall. Die gemischten Dioxychinoline, d. h. diejenigen, welche je eine Hydroxylgruppe in jedem der beiden Ringe enthalten, sowie die nur im Pyridinkern substituirten Körper bilden nur primäre Salze resp. Aether. In diesen Verbindungen ist die saure Natur der Dioxyverbindungen bereits so weit abgeschwächt, dass ein weiterer Eintritt eines Metallatoms oder Alkoholradicals nicht erfolgt.

Zur Gewinnung der im Benzolkern zweifach hydroxylirten Chinoline lässt sich die Einwirkung schmelzenden Kalis auf Oxychinolinsulfosäuren verwerthen. Wie aus den Chinolindisulfosäuren Oxychinolinsulfosäuren, so entstehen aus diesen, bei längerer Einwirkung und höherer Temperatur der Kalischmelze, Dioxychinoline.

Die als α- und β-Oxychinolinsulfosäure bezeichneten Verbindungen sind in dieser Weise durch Schmelzen mit der fünffachen Menge Aetzkali bei 260° in das sogenannte α- resp. β-Dioxychinolin umgewandelt worden [1]. Die Stellung, welche die Hydroxylgruppen in diesen Ver-

[1] La Coste u. Valeur, B. 19, 997, 998; 20, 1820.

bindungen einnehmen, ist nur insoweit bekannt, als eine derselben in beiden Körpern in der o-Stellung sich befinden muss, da eine Sulfogruppe in den Disulfosäuren, aus welchen sie indirect entstanden sind, diese Stelle einnimmt.

Auch aus ana-Chinolinmonosulfosäure ist beim Schmelzen mit Aetzkali neben ana-Oxychinolin ein Dioxychinolin erhalten worden, in welchem eine Hydroxylgruppe sich in der ana-Stellung befinden muss [1]).

Ein o-ana-Dioxychinolin ist durch Reduction des ihm entsprechenden Chinons:

CO
CH
CH
CO N

mit schwefliger Säure gewonnen und daher als Chinolinhydrochinon bezeichnet worden [2]).

Ein fünftes Dioxychinolin, welches beide Methylgruppen im Benzolkern enthält, ist in Gestalt seines Dimethyläthers auf folgende Weise dargestellt worden. Die Veratrumsäure besitzt die Constitution:

OCH_3
CO_2H OCH_3

Durch Nitriren und Reduction der Nitrosäure erhält man aus ihr Amidoveratrumsäure von der Formel:

CO_2H
CH_3O
OCH_3 NH_2

und diese Verbindung liefert, mit Nitrobenzol, Glycerin und Schwefelsäure behandelt, unter Abspaltung der Carboxylgruppe o-m-Dimethoxychinolin [3]):

CH_3O
OCH_3 N

Ausser den beschriebenen kennt man noch vier Dioxychinoline, welche sämmtlich eine Hydroxylgruppe in der α-Stellung enthalten und daher gewöhnlich als Oxycarbostyrile bezeichnet werden. Als allgemeine

---

[1]) Lellmann, B. 20, 2174. — [2]) O. Fischer u. Renouf, B. 17, 1645. — [3]) Goldschmiedt, M. 8, 342.

Darstellungsmethode dieser Verbindungen ist die Einwirkung schmelzenden Kalis auf die Halogenverbindungen des Carbostyrils zu nennen. So bildet β-Chlorcarbostyril, mit Kali geschmolzen, β-Oxycarbostyril [1]), γ-Chlor- oder γ-Bromcarbostyril, γ-Oxycarbostyril [2]) und daneben noch ein zweites Oxycarbostyril, welches eine Hydroxylgruppe im Benzolkern an unbekannter Stelle enthält [3]). Die Gewinnung der Halogencarbostyrile wird weiter unten besprochen werden.

Das vierte Oxycarbostyril, dessen zweite Hydroxylgruppe sich an unbekannter Stelle im Benzolkern befindet, tritt als Nebenproduct bei der Darstellung des Carbostyrils aus o-Nitrozimmtsäureäther auf [4]).

Von besonderem theoretischem Interesse ist die Gewinnung des γ-Oxycarbostyrils aus o-Amidophenylpropiolsäure [5]): Wenn man o-Amidophenylpropiolsäure, $C_6H_4\left\langle\begin{matrix} C \vdots C.CO_2H \\ NH_2 \end{matrix}\right.$, der Einwirkung eines Condensationsmittels wie concentrirter Schwefelsäure aussetzt, so sollte man die Bildung eines Dehydrocarbostyrils von der Formel:

$$C_6H_4\left\langle\begin{matrix} C \equiv C \\ \quad\;\; | \\ N = COH \end{matrix}\right.$$

erwarten; eine derartige Verbindung entsteht jedoch nicht, sondern es bildet sich das Hydrat derselben, das γ-Oxycarbostyril:

$$C_6H_4\left\langle\begin{matrix} COH = CH \\ \qquad | \\ N = COH \end{matrix}\right. .$$

Wenn man das Verhalten der o-Amidophenylpropionsäure, o-Amidophenylacrylsäure (o-Amidozimmtsäure) und o-Amidophenylpropiolsäure vergleicht, so gelangt man zu folgender Gesetzmässigkeit:

$$C_6H_4\left\langle\begin{matrix} CH_2.CH_2.CO_2H \\ NH_2 \end{matrix}\right. \quad \text{geht spontan über in} \quad C_6H_4\left\langle\begin{matrix} CH_2 - CH_2 \\ \qquad | \\ N = COH \end{matrix}\right.$$

o-Amidophenylpropionsäure — Hydrocarbostyril

[1]) Friedländer u. Weinberg, B. 15, 2681. — [2]) Friedländer u. Weinberg, B. 15, 2683. — [3]) Friedländer u. Weinberg, B. 15, 2684. — [4]) Friedländer u. Ostermaier, B. 14, 1916, 1919. — [5]) Baeyer u. Bloem, B. 15, 2151.

$C_6H_4\langle^{CH:CH.CO_2H}_{NH_2}$ liefert unter geeigneten Bedingungen $C_6H_4\langle^{CH=CH}_{N=COH}$

o-Amidophenylacrylsäure — Carbostyril

$C_6H_4\langle^{C:C.CO_2H}_{NH_2}$ bildet unter keinen Umständen $C_6H_4\langle^{C\equiv C}_{N=COH}$

o-Amidophenylpropiolsäure — Dehydrocarbostyril

γ-Oxycarbostyril und α-Aethoxy-γ-oxychinolin entstehen auch aus der weiter unten beschriebenen α-Aethoxy-γ-oxy-β-chinolincarbonsäure durch Abspaltung von Kohlensäure und theilweise Verseifung der Aethoxylgruppe [1]).

Die Oxycarbostyrile besitzen ebenso wie das Carbostyril selbst die Fähigkeit, in Pseudoverbindungen überzugehen. Das n-Methyl-γ-oxypseudocarbostyril:

COH, CH, CO, N.CH$_3$,

dem vielleicht auch die Formel eines n-Methyl-α-γ-diketotetrahydrochinolins:

CO, CH$_2$, CO, N.CH$_3$,

zukommt, ist aus seinem Methyl- resp. Aethyläther durch Erhitzen mit Salzsäure dargestellt worden. Diese Aether von der Formel:

COR, CH, CO, N.CH$_3$

entstehen aus γ-Chlor-n-methylpseudocarbostyril durch Einwirkung von Natriumalkoholaten.

Im γ-Oxycarbostyril wie im n-Methyl-γ-oxypseudocarbostyril zeigt das zwischen den beiden Hydroxyl- resp. Carbonylgruppen befindliche

[1]) Bischoff, B. 22, 387.

Wasserstoffatom oder Wasserstoffatompaar ein ähnliches Verhalten wie im Acetessigester, in welchem man auch eine der beiden Gruppirungen —CO.CH_2.CO— oder —COH:CH.CO— anzunehmen hat. Diese Aehnlichkeit tritt namentlich bei der Einwirkung von salpetriger Säure hervor, wobei aus γ-Oxycarbostyril resp. n-Methyl-γ-oxypseudocarbostyril die folgenden beiden Verbindungen entstehen:

COH, CH, COH, N — bildet — CO, C:NOH, COH, N

γ-Oxycarbostyril — Chinisatoxim

COH, CH, CO, N.CH_3 — liefert — CO, C:NOH, CO, N.CH_3.

n-Methyl-γ-oxypseudocarbostyril — n-Methylpseudochinisatoxim

Aus diesen Verbindungen lassen sich durch Einwirkung reducirende Mittel in saurer Lösung die Körper:

COH, COH, COH, N — resp. — COH, COH, CO, N.CH_3.

β-γ-Dioxycarbostyril — n-Methyl-β-γ-dioxypseudocarbostyril

erhalten, welche durch Oxydation in

CO, CO, COH, N — resp. — CO, CO, CO, N.CH_3

Chinisatin — n-Methylpseudochinisatin

übergehen[1]). In alkalischer Lösung mit Schwefelwasserstoff reducirt, liefert das Chinisatoxim Azodioxychinolin von der Formel[2]):

---

[1]) Baeyer u. Homolka, B. 16, 2216; 17, 985. Friedländer u. Müller, B. 20, 2009. — [2]) Bischoff, B. 22, 388.

```
          COH         COH
         /  \\       //  \
        /    C.N:N.C      \
   C6H4      |     |       C6H4
        \    COH HOC      /
         \  //      \\   /
          N           N
```

Die erwähnten Derivate des γ-Oxycarbostyrils gehören theils der Classe der trisubstituirten Chinoline, theils der Gruppe der Di- resp. Tetrahydrochinoline an und werden daher im Zusammenhange mit jenen noch ausführlicher abgehandelt werden.

α-β-Dioxychinolin, β-Oxycarbostyril, $C_9H_5N(OH)_2$, bildet feine Krystalle, die über 300⁰ schmelzen, bildet nur Salze mit 1 Aequivalent der Metalle.

α-γ-Dioxychinolin, γ-Oxycarbostyril, $C_9H_5N(OH)_2$, krystallisirt in farblosen Nadeln vom Schmelzpunkt 320⁰. α-Aethoxy-γ-oxychinolin krystallisirt in feinen, farblosen Nadeln vom Schmelzpunkt 228⁰. γ-Methoxy-n-methylpseudo-carbostyril, $C_9H_5NCH_3.OCH_3.O$, bildet feine, weisse Nadeln vom Schmelzpunkt 68⁰; die Aethoxyverbindung krystallisirt in Nadeln, die bei 87,5⁰ schmelzen. γ-Oxy-n-methylpseudocarbostyril (vielleicht als α-γ-Diketo-n-methyltetrahydrochinolin aufzufassen) stellt weisse Nädelchen vom Schmelzpunkt 259 bis 260⁰ dar.

α-?-Dioxychinolin, Oxycarbostyril, $C_9H_5.N(OH)_2$ (aus γ-Chlorcarbostyril), bildet bei 188 bis 189⁰ schmelzende Nadeln.

α-?-Dioxychinolin, Oxycarbostyril, $C_9H_5.N(OH)_2$ (aus o-Nitrozimmtsäureäther), schmilzt bei 190,5⁰, sublimirt in Nadeln. Die wässerige Lösung wird durch Salpetersäure intensiv roth gefärbt. Die Salze enthalten nur 1 Aequivalent Metall. α-Oxy-?-äthoxychinolin, Aethoxycarbostyril, aus den Salzen der vorigen Verbindung mit Jodäthyl erhalten, bildet lange, dicke Prismen vom Schmelzpunkt 73⁰, destillirt unzersetzt, liefert bei der Reduction Carbostyril.

o-m-Dioxychinolin, $C_9H_5.N(OH)_2$, nur der Dimethyläther ist bekannt; es ist ein dunkelgelbes Oel; das Pikrat bildet Nädelchen vom Schmelzpunkt 257⁰.

o-ana-Dioxychinolin, $C_9H_5N(OH)_2$ (Chinolinhydrochinon), bildet schöne, dünne Nadeln; das Sulfat schmilzt bei 220⁰, durch Eisenchlorid wird es in das Chinon übergeführt.

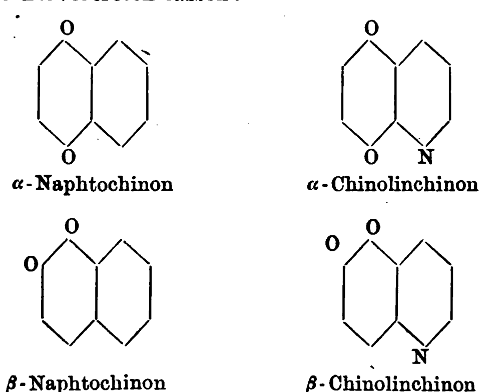
o-?-Dioxychinolin, $C_9H_5N(OH)_2$ (α-Verbindung), krystallisirt in kurzen, weissen Nadeln; das Chlorhydrat schmilzt bei 254 bis 256⁰, das Pikrat bei 227 bis 237⁰. Der Dibenzoyläther, $C_9H_5N(OCOC_6H_5)_2$, bildet feine, weisse Nadeln vom Schmelzpunkt 130 bis 134⁰; der Monoacetyläther stellt eine körnige, bei 115 bis 117⁰ schmelzende Krystallmasse dar. Der Monomethyläther bildet ein gelbbraunes, nicht erstarrendes Oel, das mit Wasserdämpfen nicht flüchtig ist; er vereinigt sich mit Säuren zu gut charakterisirten Salzen. Der Dimethyläther ist ölig, mit Wasserdämpfen nicht flüchtig, bildet gleichfalls mit Säuren Salze. Sein Methyljodidadditionsproduct krystallisirt in dicken, braunen, monoklinen Tafeln vom Schmelzpunkt 210 bis 212⁰, es vereinigt sich mit Dioxychinolin zu mehreren verschiedenen Verbindungen.

o-?-Dioxychinolin, $C_9H_5N(OH)_2$ (β-Verbindung), krystallisirt in schwach bräunlich gefärbten Nadeln, schmilzt bei 68⁰ und sublimirt in weissen Nadeln; mit Säuren bildet es beständige Salze.

ana-?-Dioxychinolin, $C_9H_5N(OH)_2$ (aus ana-Chinolinsulfosäure), krystallisirt in grossen, glänzenden, grünlichbraunen Nadeln, schmilzt oberhalb 320⁰.

Chinolinchinone.

Wie das Naphtalin, so vermag auch das Chinolin zwei Chinone zu bilden, welche die Sauerstoffatome im Benzolkern enthalten. Nur von dem einen ist die Stellung beider Chinongruppen mit voller Sicherheit bekannt, dieselben befinden sich in o- und ana-Stellung. Dieses Chinon entspricht also vollständig dem α-Naphtochinon und soll deshalb α-Chinolinchinon heissen. Ein zweites Chinon der Chinolinreihe enthält eine Chinongruppe in der p-Stellung, die zweite ist dieser benachbart und könnte sich daher in der m- oder ana-Stellung befinden. Nach Analogie mit dem β-Naphtochinon kann man annehmen, dass das letztere der Fall ist. Dieses Chinon entspricht also dem β-Naphtochinon und heisst β-Chinolinchinon. Die folgende Zusammenstellung wird diese Analogie noch deutlicher hervortreten lassen:



α-Naphtochinon α-Chinolinchinon

β-Naphtochinon β-Chinolinchinon

Die Chinone der Chinolinreihe besitzen schwach basische Eigenschaften, das β-Chinon bildet mit Säuren ziemlich beständige Salze. Es konnte bisher nicht in freiem Zustande isolirt werden, da es sehr zersetzlich ist. Das α-Chinon kann aus den Lösungen seiner Salze durch Aether oder Chloroform als freie Verbindung ausgeschüttelt werden. Dieselbe bildet gleich dem Naphtochinon mit einer Molekel Anilin ein Anilid der Form $C_9H_5N{<}^{O}_{O}{>}NC_6H_5$. Zur Gewinnung des α-Chinolinchinons wird das entsprechende Amidooxychinolin, dessen Darstellung weiter unten beschrieben werden wird, mit Kaliumbichromat und Schwefelsäure oxydirt [1]).

Das β-Chinolinchinon ist auf folgende Weise erhalten worden. Wird p-Oxychinolin mit Salzsäure und Natriumnitrit behandelt, so erfolgt der

[1]) O. Fischer u. Renouf, B. 17, 1644.

Eintritt einer Nitrosogruppe in die Chinolinmolekel und man erhält ein Nitrosooxychinolin von der Formel:

```
         CNO  CH
HOC //\ C /\\ CH
   |    ||    |
CH \\ / C \ // CH
       CH   N
```

welches man sich vielleicht richtiger als nach der folgenden Formel constituirt denken muss:

```
        CNOH  CH
CO  /\  C /\\ CH
   |    ||    |
CH \\ / C \ // CH
       CH   N
```

Der Körper wäre alsdann als Monoxim des β-Chinolinchinons aufzufassen. Wird die schwefelsaure Lösung dieser Substanz mit Eisenchlorid behandelt, so entsteht das Sulfat des β-Chinolinchinons [1].

α-Chinolinchinon, $C_9H_5N.O_2$, krystallisirt in weichen, flachen Nadeln mit grünem Schimmer. Beim Erhitzen auf 110 bis 120⁰ zersetzt es sich. Das salzsaure Salz bildet hellgelbe Büschel. Durch schweflige Säure wird es in Chinolinhydrochinon verwandelt. Das Anilid, $C_9H_5N<{}^{O}_{O}>N.C_6H_5$, bildet kleine, kupferrothe Blättchen mit grünem Oberflächenschimmer, schmilzt etwas über 190⁰.

β-Chinolinchinon, $C_9H_5N.O_2$, das Sulfat bildet gelbe, rhombische Blättchen, mit Ammoniak entsteht eine grüne Lösung, die sich bald tiefblau färbt. β-Chinolinchinonoxim, $C_9H_5N.O.NOH$, resp. ana-Nitroso-p-oxychinolin, $C_9H_5N.OH.NO$, krystallisirt in goldgelben Nädelchen, mit Salpetersäure entsteht Nitrooxychinolin; das Natriumsalz bildet grüne Nädelchen, das Zinnchlorürdoppelsalz glänzende Blättchen.

Bromchinolinsulfosäuren.

Von den Sulfosäuren halogenisirter Chinoline sind nur Bromchinolinsulfosäuren bekannt. Eine derselben entsteht nach der Skraup'schen Reaction aus o-Bromanilin-m-sulfosäure, $C_6H_3\overset{1}{N}H_2.\overset{2}{Br}.\overset{5}{S}O_3H$, und stellt daher die o-Bromchinolin-ana-sulfosäure dar. Durch Reduction bildet sie Tetrahydrochinolinsulfosäure [2].

Eine zweite Bromchinolinsulfosäure bildet sich bei der Einwirkung von Brom auf o-Chinolinsulfosäure [3].

Zwei andere Bromchinolinsulfosäuren sind endlich aus p-Brom-

---

[1] Mathëus, B. 21, 1887. — [2] Lellmann u. Lange, B. 20, 3086. — [3] Claus, J. 37, 258.

chinolin durch Sulfuriren dargestellt und als α- und β-Verbindung bezeichnet worden [1]).

o-Brom-ana-chinolinsulfosäure, $C_9H_5N.Br.SO_3H$ + aq., krystallisirt in gelblichen, verwachsenen Nadeln oder Blättchen mit 1 Mol. Wasser. Das Calciumsalz enthält $6^1/_2$ Mol. Wasser.

p-Brom-?-chinolinsulfosäure (α-Säure), $C_9H_5.NBr.SO_3H$, bildet dünne Nadeln.

p-Brom-?-chinolinsulfosäure (β-Säure), $C_9H_5N.Br.SO_3H$, krystallisirt in kurzen, derben Nadeln.

?-Brom-o-chinolinsulfosäure, $C_9H_5N.Br.SO_3H$. Das Chlorid schmilzt bei 88°, das Amid bei 185°, der Aethylester bei 98°.

Halogenoxychinoline.

Die durch die Hydroxylgruppe und ein Halogenatom gleichzeitig substituirten Chinoline besitzen nur noch schwach basische Eigenschaften. Sie sind Phenole und geben die dieser Körperclasse eigenen Reactionen.

Es giebt zwei allgemeine Darstellungsweisen für diese Verbindungen. Entweder geht man von Dihalogenchinolinen aus und ersetzt in diesen ein Halogenatom durch die Hydroxylgruppe, oder man tauscht eine Hydroxylgruppe eines Dioxychinolins gegen Halogen aus.

Die erste Methode findet nur da Anwendung, wo es sich um die Darstellung von im Pyridinkern hydroxylirten Halogenchinolinen handelt, da die im Benzolkern befindlichen Halogenatome nicht durch Hydroxylgruppen substituirt werden können. Man führt diese Darstellung in der Weise aus, dass man das Dihalogenchinolin mit alkoholischem Kali erhitzt; dadurch entstehen zunächst äthoxylirte Halogenchinoline, aus denen man leicht die freien Oxyverbindungen darstellen kann. In dieser Weise ist das α-β-Dichlorchinolin in β-Chlorcarbostyril, das α-γ-Dichlorchinolin in γ-Chlorcarbostyril umgewandelt worden [2]).

Wirkt man auf diese Chlorcarbostyrile mit Phosphorpentachlorid ein, so werden die Dichlorchinoline regenerirt.

Die Ueberführung von Dioxychinolinen in Chloroxychinoline wird durch Einwirkung von Phosphorpentachlorid erreicht. So ist aus einem der Oxycarbostyrile α-Chloroxychinolin erhalten worden [3]).

Eine Methode, welche zur Gewinnung von γ-Chlor-, γ-Brom- und γ-Jodcarbostyril geführt hat, besteht in Folgendem. Es ist bei der Besprechung der Dioxychinoline erwähnt worden, dass die o-Amidophenylpropiolsäure bei der Einwirkung von Schwefelsäure in α-γ-Dioxychinolin übergeht. Man kann sich vorstellen, dass der Entstehung dieses Chinolinderivates die Bildung von o-Amido-β-oxyzimmtsäure:

$$C_6H_4\left\langle\begin{array}{l}COH:CH.CO_2H\\NH_2\end{array}\right.$$

---

[1]) La Coste, B. 15, 1915, 1918. — [2]) Friedländer u. Weinberg, B. 15, 336, 2680, 2684. — [3]) Friedländer u. Weinberg, B. 15, 2684.

vorausgeht. In derselben Weise bildet sich, wenn man o-Amidophenylpropiolsäure der Einwirkung von Chlorwasserstoffsäure aussetzt, durch Addition beider Säuren die o-Amido-β-chlorzimmtsäure:

$$C_6H_4\begin{matrix} \diagup CCl:CH.CO_2H \\ \diagdown NH_2 \end{matrix},$$

welche alsdann analog der Carbostyrilbildung aus o-Amidozimmtsäure γ-Chlorcarbostyril liefert. Wendet man an Stelle des Chlorwasserstoffs Brom- oder Jodwasserstoff an, so entsteht γ-Brom- resp. γ-Jodcarbostyril [1]).

Bei der directen Einwirkung von Chlor auf o-Oxychinolin in der Kälte bildet sich eine ganze Reihe von Verbindungen, welche theils Oxydations-, theils Chlorsubstitutionsproducte des o-Oxychinolins darstellen und die im Späteren ausführlicher besprochen werden sollen. Hier sei nur erwähnt, dass sich unter diesen Producten auch ein Monochloroxychinolin befindet [2]).

Durch directes Bromiren von Oxychinolinen sind drei verschiedene Bromoxychinoline dargestellt worden, in denen jedoch die Stellung der Bromatome unbekannt ist. Zwei dieser Verbindungen entstehen aus p- resp. ana-Oxychinolin [3]), die dritte ist in Gestalt ihres Aethyläthers bei der Einwirkung von Bromdämpfen auf Carbostyriläthyläther erhalten worden [4]).

Ein Brom-o-oxychinolin entsteht, wenn man die o-Oxychinolincarbonsäure bromirt und die entstandene Monobromoxychinolincarbonsäure bis auf ihren Schmelzpunkt erhitzt, wobei sie in Kohlensäure und Brom-o-oxychinolin zerfällt [5]).

Endlich sind noch zwei Gewinnungsmethoden gechlorter Carbostyrile zu erwähnen. Es ist im Früheren die Darstellung des Carbostyrils aus Chinolin beschrieben worden, welche darin besteht, dass man das Chinolin als Borat mit unterchloriger Säure behandelt. Es bildet sich hierbei zunächst das n-Chlorpseudocarbostyril, welches durch Alkalien in Carbostyril übergeführt werden kann; beim Erhitzen seiner absolut alkoholischen Lösung dagegen erleidet es folgende Umwandlung:

n-Chlorpseudocarbostyril (CH, CH, CO, NCl)	liefert	p-Chlorcarbostyril (Cl, CH, CH, COH, N)

1) Baeyer u. Bloem, B. 15, 2149. — 2) Hebebrand, B. 21, 2977. — 3) Skraup, M. 3, 553, 565. — 4) Friedländer u. Weinberg, B. 15, 1424, 1425, 2682. — 5) Schmitt u. Engelmann, B. 20, 2694.

Dasselbe p-Chlorcarbostyril entsteht auch auf folgende Weise. Wird p-Chlorchinolinborat mit unterchloriger Säure behandelt, so bildet sich zunächst der Unterchlorigsäureester des p-Chlorcarbostyrils:

CH
Cl CH
COCl
N

Durch Kochen mit Alkohol erhält man daraus das freie p-Chlorcarbostyril. ana-Chlorchinolin lässt bei gleicher Behandlung den Unterchlorigsäureester des ana-Chlorcarbostyrils entstehen, aus dem das freie ana-Chlorcarbostyril gewonnen wird [1]).

Die gechlorten Carbostyrile gehen ebenso wie das Carbostyril selbst in Pseudocarbostyrile über. Aus γ-Chlorcarbostyril entsteht bei der Einwirkung von Natriummethylat und Jodmethyl n-Methyl-γ-chlorpseudocarbostyril:

CCl
CH
CO
$N.CH_3$,

aus welchem durch Einwirkung von Natriummethylat das oben beschriebene n-Methyl-γ-methoxypseudocarbostyril erhalten wird.

Chloroxychinoline, $C_9H_5N.Cl.OH$.

β-Chlor-α-oxychinolin, β-Chlorcarbostyril, schmilzt bei 241 bis 242°, der Aethyläther siedet bei 269°.

γ-Chlor-α-oxychinolin, γ-Chlorcarbostyril, krystallisirt in seideglänzenden Nadeln vom Schmelzpunkt 246°. Der Aethyläther krystallisirt in langen Nadeln, die bei 43° schmelzen; Siedepunkt 270°.

p-Chlor-α-oxychinolin, p-Chlorcarbostyril, bildet rhombische Nadeln vom Schmelzpunkt 262 bis 263°, mit Chamäleonlösung oxydirt bildet es p-Chlorisatin. Der Unterchlorigsäureester ist dimorph; aus Wasser oder Essigester krystallisirt er in Nadeln vom Schmelzpunkt 145°, aus Eisessig in glänzenden Blättchen vom Schmelzpunkt 115°.

ana-Chlor-α-oxychinolin, ana-Chlorcarbostyril, bildet glänzende, bei 287° schmelzende Blättchen. Der Unterchlorigsäureester krystallisirt in glänzenden Nadeln vom Schmelzpunkt 155°.

α-Chlor-?-oxychinolin krystallisirt in farblosen Blättchen vom Schmelzpunkt 180°.

?-Chlor-o-oxychinolin bildet weisse, bei 129 bis 130° schmelzende Nädelchen; das Hydrochlorat krystallisirt in kleinen, gelben Nadeln, die sublimirbar sind und bei 253° schmelzen; das Platindoppelsalz krystallisirt mit 2 Mol. Krystallwasser in gelben Nadeln.

---

[1]) Einhorn u. Lauch, A. **243**, 342.

Bromoxychinoline, $C_9H_5N.Br.OH$.

γ-Brom-α-oxychinolin, γ-Bromcarbostyril, krystallisirt in Nadeln vom Schmelzpunkt 266°.

? Brom-α-oxychinolin, ?-Bromcarbostyril, schmilzt bei 266 bis 267°. Der Methyläther krystallisirt in weissen Nadeln vom Schmelzpunkt 93°.

? Brom-o-oxychinolin krystallisirt in weissen Nadeln, ist mit Wasserdämpfen flüchtig, schmilzt bei 119 bis 120°.

? Brom-p-oxychinolin bildet gelbe Nadeln vom Schmelzpunkt 184 bis 185°.

? Brom-ana-oxychinolin ist nicht näher beschrieben worden.

Jodoxychinolin, $C_9H_5N.J.OH$.

γ-Jod-α-oxychinolin, γ-Jodcarbostyril, schmilzt bei 276°.

Dihalogenchinoline.

Durch den Eintritt zweier Halogenatome in die Chinolinmolekel wird deren basischer Charakter schon wesentlich abgeschwächt; die Dihalogenchinoline lösen sich zwar noch in Säuren auf, doch sind die dabei entstehenden Salze wenig beständig. Die Schmelzpunkte der in Rede stehenden Verbindungen sind wesentlich höher als die der Monohalogenchinoline. Während die Chlorchinoline noch theilweise bei gewöhnlicher Temperatur flüssig sind, stellen die Dichlorchinoline sämmtlich feste Körper dar. Durch den Eintritt noch eines Chloratoms findet eine abermalige Erhöhung des Schmelzpunktes statt, wie aus der folgenden Zusammenstellung der im Pyridinkern chlorirten Chinoline ersichtlich ist.

Chinolin, flüssig
(erstarrt in der Kältemischung)

α-Chlorchinolin,
Schmelzpunkt 37 bis 38°

β- oder γ-Chlorchinolin,
fest

α-β-Dichlorchinolin,
Schmelzpunkt 104 bis 105°

α-γ-Dichlorchinolin,
Schmelzpunkt 67°

α-β-γ-Trichlorchinolin,
Schmelzpunkt 107,5°.

Es ist bereits mehrfach darauf hingewiesen worden, dass die im Benzolkern enthaltenen Halogenatome einen wesentlichen Unterschied in ihrem Verhalten gegenüber den im Pyridinkern befindlichen Halogenen zeigen. Während erstere nur durch sehr energisch wirkende Reagentien eliminirt werden können, sind die letzteren mannigfacher Umwandlungen fähig.

Zur Darstellung der im Benzolkern zweifach chlorirten oder bromirten Chinoline lässt sich die Einwirkung von Nitrobenzol, Glycerin und Schwefelsäure auf Dihalogenaniline benutzen. Das m-Dichloranilin,

$C_6H_3\overset{1}{N}H_2.\overset{2}{Cl}.\overset{4}{Cl}$, liefert hierbei o-p-Dichlorchinolin, aus p-Dichloranilin, $C_6H_3\overset{1}{N}H_2.\overset{2}{Cl}.\overset{5}{Cl}$, entsteht o-ana-Dichlorchinolin. Ganz in derselben Weise führen m- und p- Dibromanilin zum o-p- resp. o-ana-Dibromchinolin. In den sämmtlichen vier als Ausgangsmaterialien benutzten Anilinderivaten ist eine Orthostellung zur Amidogruppe besetzt, die Schliessung des Pyridinringes kann daher nur in einem Sinne erfolgen und die Constitution der entstehenden Chinolinderivate ist nicht zweifelhaft[1]).

Es ist früher erwähnt worden, dass sich bei der Einwirkung von Brom auf Chinolinchlorhydrat ein Monobromchinolin bildet, daneben treten aber auch ein Di- und ein Tribromderivat auf. Das so entstehende Dibromchinolin stellt die o-ana-Verbindung dar[2]) und ist identisch mit dem aus p-Dibromanilin entstehenden Product. Lässt man Brom in der Kälte auf p-Chinolinsulfosäure einwirken, so findet ein Ersatz der Sulfogruppe durch Brom statt und gleichzeitig tritt ein zweites Bromatom in die Chinolinmolekel und zwar in die γ-Stellung ein, man erhält also ein p-γ-Dibromchinolin[3]).

Bei Besprechung der Monobromchinoline ist erwähnt worden, dass eines derselben sich bildet, wenn man das Dibromid des Chinolinbromhydrats für sich erhitzt. In ganz analoger Weise reagiren nun auch o-, m-, p- und ana-Bromchinolin unter Bildung der Bromhydrate von vier Dibromchinolinen. Da man annehmen kann, das der Eintritt des zweiten Bromatoms in diesem Falle an derselben Stelle erfolgt, wie bei der Darstellung des Monobromchinolins aus dem Dibromid, so hat man die in Rede stehenden Dibromchinoline als o-γ-, m-γ-, p-γ- und ana-γ-Dibromchinolin anzusprechen. Die Annahme, dass der Eintritt des Broms auch bei diesen Verbindungen in der γ-Stellung stattfindet, erhält eine weitere Stütze dadurch, dass das aus p-Bromchinolin entstehende Product identisch ist mit dem aus p-Chinolinsulfosäure gewonnenen Dibromchinolin.

Ganz in derselben Weise wie in die im Benzolkern bromirten Chinoline lässt sich auch in das aus Chinolin entstehende γ-Bromchinolin noch ein zweites Bromatom einführen. Das so entstehende Dibromchinolin ist von allen vorher beschriebenen Verbindungen verschieden, muss also das zweite Bromatom in der α- oder β-Stellung enthalten[4]).

Von den nur im Pyridinkern substituirten Dihalogenchinolinen sind das α-γ- und das α-β-Dichlorchinolin bekannt. Das erstere entsteht sowohl aus γ-Oxycarbostyril als auch aus γ-Chlorcarbostyril beim Erhitzen dieser Verbindungen mit Phosphorpentachlorid[5]).

---

[1]) La Coste, B. 15, 561. Metzger, B. 17, 188. — [2]) La Coste, B. 14, 917; 15, 191. Metzger, B. 17, 190. — [3]) Claus u. Küttner, B. 19, 2884. — [4]) Claus u. Tornier, B. 20, 2874, 2877, 2878, 2880, 2882. — [5]) Baeyer und Bloem, B. 15, 2150, 2152. Friedländer u. Weinberg, B. 15, 2683.

Das α-β-Dichlorchinolin bildet sich auf folgende Weise. Wird das schon öfters erwähnte Hydrocarbostyril der Einwirkung von Phosphorpentachlorid ausgesetzt, so findet ein Eintritt von zwei Chloratomen in dasselbe statt und gleichzeitig werden zwei Wasserstoffatome abgespalten. Man kann sich vorstellen, dass zunächst ein Trichlordihydrochinolin entsteht, welches dann durch Verlust von Chlorwasserstoff in Dichlorchinolin übergeht[1]):

$$\text{I.}\quad C_6H_4\left\langle\begin{array}{l} CH_2—CH_2 \\ \qquad\quad | \\ N = COH \end{array}\right. + 2\,Cl_2 = C_6H_4\left\langle\begin{array}{l} CH_2—CCl_2 \\ \qquad\quad | \\ N = CCl \end{array}\right. + HCl + H_2O$$

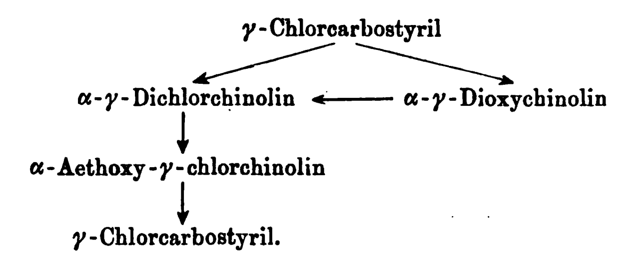
$$\text{II.}\quad C_6H_4\left\langle\begin{array}{l} CH_2—CCl_2 \\ \qquad\quad | \\ N = CCl \end{array}\right. — HCl = C_6H_4\left\langle\begin{array}{l} CH = CCl \\ \qquad\quad | \\ N = CCl \end{array}\right. .$$

α-β-Dichlorchinolin

Durch Jodwasserstoffsäure und Eisessig wird das α-β-Dichlorchinolin in Chinolin verwandelt. Diese successive Ueberführung des Hydrocarbostyrils in Chinolin, welche Baeyer im Jahre 1879 ausführte, ist von hoher Bedeutung für die Erkennung der Constitution des Chinolins gewesen. Die dem Naphtalin analoge Structur des Chinolins war zwar damals schon von einigen Forschern vermuthet worden, Baeyer aber brachte durch die beschriebene Synthese des Chinolins aus dem seiner Constitution nach bekannten Hydrocarbostyril den experimentellen Beweis für die Richtigkeit dieser Auffassung.

Auf die Reactionsfähigkeit der Hydroxylgruppen sowie der Chloratome, welche sich im Pyridinkern des Chinolins befinden, ist schon wiederholt hingewiesen worden. Diese Reactionsfähigkeit gestattet es, durch successive Einwirkung von Phosphorpentachlorid und schmelzendem Kali, resp. Alkoholaten und Salzsäure die Hydroxylverbindungen in Chlorchinoline und diese wieder in Oxychinoline zurück zu verwandeln. Geht man z. B. vom γ-Chlorcarbostyril aus, so erhält man mit Phosphorpentachlorid daraus α-γ-Dichlorchinolin, in der Kalischmelze dagegen α-γ-Dioxychinolin. Dieses bildet mit Phosphorpentachlorid gleichfalls α-γ-Dichlorchinolin. In letzterem wird bei der Einwirkung alkoholischen Kalis das α-Chloratom durch die Aethoxylgruppe ersetzt und der so entstehende Aethyläther lässt sich durch Spaltung mit Salzsäure wiederum in γ-Chlorcarbostyril überführen. Diese Umwandlungen werden durch die folgende Tabelle noch deutlicher veranschaulicht:

[1]) Baeyer, B. 12, 1320.



Dichlorchinoline, $C_9H_5NCl_2$.

α-β-Dichlorchinolin schmilzt bei 104 bis 105°, ist unzersetzt flüchtig, besitzt starken chinolinähnlichen Geruch, giebt ein krystallisirendes Jodwasserstoffsalz.

α-γ-Dichlorchinolin schmilzt bei 67°, siedet bei 280 bis 282°.

o-p-Dichlorchinolin bildet lange, feine Nadeln vom Schmelzpunkt 103 bis 104°.

o-ana-Dichlorchinolin krystallisirt in kurzen Nadeln, die bei 92 bis 93° schmelzen. Es ist unzersetzt flüchtig.

Dibromchinoline, $C_9H_5NBr_2$.

o-γ-Dibromchinolin sublimirt in farblosen, glänzenden Nadeln vom Schmelzpunkt 90°.

m-γ-Dibromchinolin krystallisirt oder sublimirt in farblosen, prismatischen Nadeln, schmilzt bei 119°.

p-γ-Dibromchinolin bildet lange, farblose Nadeln vom Schmelzpunkt 124 bis 126°; das bromwasserstoffsaure Salz schmilzt bei 213°.

ana-γ-Dibromchinolin bildet kleine, farblose Nadeln vom Schmelzpunkt 108°.

γ-?-Dibromchinolin (aus γ-Bromchinolin) krystallisirt und sublimirt in farblosen, glänzenden Nadeln vom Schmelzpunkt 166°.

o-p-Dibromchinolin bildet feine Nadeln vom Schmelzpunkt 100 bis 101°, ist unzersetzt flüchtig.

o-ana-Dibromchinolin krystallisirt in langen, weissen Nadeln vom Schmelzpunkt 128°, ist mit Wasserdämpfen flüchtig, seine Salze werden durch Wasser zersetzt. Das Jodmethylat bildet feine, hochrothe Nadeln, die sich, ohne zu schmelzen, verflüchtigen. Mit Natronlauge entsteht daraus das in feinen, kleinen Nädelchen krystallisirende Anhydrid der entsprechenden Ammoniumbase.

Nitrooxychinoline.

Die Nitrooxychinoline besitzen gleichzeitig schwach basische und schwach saure Eigenschaften, sie bilden sowohl mit Säuren als mit Basen Salze, von denen jedoch die mit den Basen entstehenden die beständigeren sind.

Zur Gewinnung der Nitrooxychinoline ist in einer Reihe von Fällen die directe Einwirkung von Salpetersäure, meistens bei Gegenwart von

Schwefelsäure, auf Oxychinoline benutzt worden. So entstehen aus Carbostyril [1]), o-, m- und p-Oxychinolin [2]), vier Nitrooxychinoline, in denen jedoch die Stellung der Nitrogruppen grösstentheils unbekannt ist.

Beim Nitriren von α-Amidozimmtsäure entstehen gleichzeitig zwei Nitroamidozimmtsäuren, welche beide die Nitrogruppe im Benzolkern, jedoch an unbekannter Stelle, enthalten. Sie sind als α- und β-Säure bezeichnet worden und liefern unter Wasseraustritt zwei Nitrocarbostyrile, welche man entsprechend α- und β-Verbindung benannt hat [3]), während dem direct aus Carbostyril erhaltenen Körper die Bezeichnung γ-Nitrocarbostyril beigelegt worden ist. Selbstverständlich bezeichnen hier die Indices α-, β- und γ- nicht die Stellung der Nitrogruppen in der Chinolinmolekel.

Durch Nitriren von o- und p-Oxychinolincarbonsäure entstehen zwei Nitrooxysäuren, welche beim Erhitzen unter Kohlensäureabspaltung zwei Nitrooxychinoline bilden [4]). Das aus p-Oxychinolincarbonsäure auf diese Weise erhaltene Nitrooxychinolin ist identisch mit der aus p-Oxychinolin gewonnenen Verbindung und enthält die Nitrogruppe in der ana-Stellung. Für das aus o-Oxychinolin entstehende Product ist die Constitution eines ana-Nitro-o-oxychinolins auf folgende Weise nachgewiesen worden. Durch Reduction geht die Nitroverbindung in ein Amidooxychinolin über und dieses liefert bei der Einwirkung von Chlorkalklösung ein Chlorchinonimid, mithin befindet sich die Hydroxylgruppe zur Amido- und also auch zur Nitrogruppe in p-Stellung, also in der ana-Stellung der Chinolinmolekel.

Das bei Besprechung der Chinolinchinone beschriebene ana-Nitroso-p-oxychinolin liefert beim Behandeln mit verdünnter Salpetersäure in der Wärme, indem die Nitrosogruppe in die Nitrogruppe übergeführt wird, ana-Nitro-p-oxychinolin [5]), welches mit der aus p-Oxychinolin resp. p-Oxychinolincarbonsäure entstehenden Verbindung identisch ist [6]).

Endlich bildet sich ein Nitrooxychinolin von unbekannter Constitution bei energischer Einwirkung von Salpetersäure auf Cinchonin [7]).

?-Nitro-α-oxychinolin (α-Nitrocarbostyril), $C_9H_5N.NO_2.OH$, bildet feine, fast weisse Nadeln, die bei 320° noch nicht schmelzen, es entsteht auch aus α-Nitro-o-amidozimmtsäureäther.

?-Nitro-α-oxychinolin (β-Nitrocarbostyril), $C_9H_5N.NO_2.OH$, krystallisirt in compacten gelben Nadeln vom Schmelzpunkt 260°.

?-Nitro-α-oxychinolin (γ-Nitrocarbostyril), $C_9H_5N.NO_2.OH$, stellt lange, weisse Nadeln vom Schmelzpunkt 280° dar, löst sich in Natronlauge mit gelber Farbe; der Methyläther bildet weisse, bei 181° schmelzende Nädelchen, sublimirt in langen Nadeln.

---

1) Friedländer u. Lazarus, A. 229, 245. Feer u. Königs, B. 18, 2 96. — 2) Skraup, M. 3, 542, 551, 564. — 3) Friedländer u. Lazarus, A. 229, 242, 243. — 4) Schmitt u. Engelmann, B. 20, 2693. Schmitt u. Altschul, B. 20, 2697. — 5) Mathëus, B. 21, 1887. — 6) Altschul, B. 21, 2254. — 7) Weidel u. Hazura, M. 3, 774.

ana-Nitro-o-oxychinolin, $C_9H_5N.NO_2.OH$, krystallisirt in gelben Nadeln vom Schmelzpunkt 173°.

?-Nitro-o-oxychinolin, $C_9H_5N.NO_2.OH$, bildet gelbe Krystalle.

?-Nitro-m-oxychinolin, $C_9H_5N.NO_2.OH$, stellt gelbe, bei 255° schmelzende Nadeln dar.

ana-Nitro-p-oxychinolin, $C_9H_5N.NO_2.OH$, ist dimorph; aus verdünnter, wässeriger Lösung erhält man feine, zu Büscheln gruppirte, schwach gelbe Nadeln, aus concentrirter Lösung rothbraune, rhombische Blättchen; es schmilzt bei 136° (139 bis 140°, 134°), löst sich in Säuren und Alkalien. Das Kalisalz bildet orangefarbige Nädelchen, das Natriumsalz breite, gelbbraun gefärbte Nadeln. Das Nitrat krystallisirt in gelbrothen Prismen.

?-Nitro-?-oxychinolin, $C_9H_5N.NO_2.OH$ (aus Cinchonin), stellt ein glanzloses Pulver dar, das bei 360° noch nicht schmilzt.

Amidooxychinoline.

In den Amidooxychinolinen überwiegt der basische Charakter die phenolartige Natur. Die Repräsentanten dieser Körperclasse lösen sich zwar noch in Alkalien, doch sind die so entstehenden Salze nicht sehr beständig. Mit zwei Aequivalenten einer Mineralsäure dagegen geben diese Verbindungen gut charakterisirte Salze, aus deren Lösungen durch Metallsalze schwer lösliche Doppelverbindungen gefällt werden.

Zur Darstellung der Amidooxychinoline dient in erster Linie die Reduction der entsprechenden Nitroverbindungen. Als Reductionsmittel wendet man Zinn oder Zinnchlorür in salzsaurer Lösung an, da durch energischer wirkende Agentien leicht Hydrirung des Chinolinkerns eintreten kann. Das ana-Nitro-o-oxychinolin [1]), ana-Nitro-p-oxychinolin [2]) und das sogenannte γ-Nitrocarbostyril [3]), sowie der Methyläther des letzteren [4]) sind so in die ihnen analog constituirten Amidoverbindungen verwandelt worden.

Eine zweite Methode zur Gewinnung der Amidooxychinoline, welche auch in der Benzolreihe zur Darstellung von Amidophenolen Anwendung findet, besteht in Folgendem: Es ist bereits früher bei Beschreibung der Oxychinoline darauf hingewiesen worden, dass diejenigen in diese Classe gehörigen Verbindungen, welche die Hydroxylgruppe im Benzolkern enthalten, neben anderen Reactionen der Phenole auch die Fähigkeit zeigen, mit Diazoverbindungen zu Oxyazokörpern zusammenzutreten, welche Farbstoffcharakter besitzen. So entsteht z. B. aus o-Oxychinolin und Diazobenzolchlorid die Verbindung:

$C_6H_5N:N$

OH N

ana-Benzolazo-o-oxychinolin

[1]) Schmitt u. Engelmann, B. 20, 2693. — [2]) Altschul, B. 21, 2254. — [3]) Friedländer u. Lazarus, A. 229, 246. — [4]) Feer u. Königs, B. 18, 2397.

Werden die so gewonnenen Azoverbindungen mit Zinnchlorür und Salzsäure behandelt, so findet eine Spaltung der Molekel zwischen den beiden Stickstoffatomen statt und es bildet sich einerseits Anilin und andererseits ana-Amido-o-oxychinolin[1]):

$$C_6H_5N:N\text{-}C_9H_5N(OH) + 2H_2 = C_6H_5NH_2 + NH_2\text{-}C_9H_5N(OH)$$

Beim p-Oxychinolin findet der Eintritt der Diazogruppe gleichfalls an der ana-Stelle statt, und bei der Spaltung der zuerst erhaltenen Azoverbindung entsteht ana-Amido-p-oxychinolin[2]). Die letztgenannte Verbindung lässt sich auch durch Reduction des schon mehrfach erwähnten ana-Nitroso-p-oxychinolins gewinnen[3]).

?-Amido-α-oxychinolin (Amidocarbostyril), $C_9H_5.N.NH_2.OH$, krystallisirt in gelben Blättchen, die bei 320° noch nicht schmelzen. Der Methyläther bildet silberglänzende Blättchen vom Schmelzpunkt 103°, seine Lösungen fluoresciren blau.

ana-Amido-o-oxychinolin, $C_9H_5N.NH_2.OH$, bildet eine äusserst leicht zersetzliche Krystallmasse, dagegen sind das Hydrochlorat und dessen Zinnchloriddoppelsalz, sowie das Sulfat gut krystallisirende Verbindungen.

ana-Amido-p-oxychinolin, $C_9H_5N.NH_2.OH$, bildet weisse, ziemlich zersetzliche Nadeln, die 2 Mol. Krystallwasser enthalten. Bei 100° wird es grün und schmilzt bei 185°. Hydrochlorat, Sulfat, Pikrat und Zinndoppelsalz sind gut krystallisirende Verbindungen. Das Acetylderivat krystallisirt in silbergrauen Blättchen. Bei 235° giebt es Wasser ab und bildet eine Anhydrobase.

Halogennitrochinoline.

Die Körper, welche dieser Classe angehören, sind nur wenig untersucht worden, sie besitzen fast gar keine basischen Eigenschaften mehr und sind sämmtlich durch Nitrirung von Halogenchinolinen gewonnen worden.

Durch Einwirkung von Salpetersäure auf das aus m-Chloranilin bei der Skraup'schen Synthese sich bildende Gemenge von m- und ana-Chlorchinolin entstehen zwei Nitrochlorchinoline, welche als α- und β-Verbindung bezeichnet worden sind, und in denen die Stellung der Nitrogruppen nicht ermittelt worden ist[4]). Von den Bromchinolinen sind das γ- und das p-Derivat in Nitrobromchinoline von unbekannter Constitution umgewandelt worden[5]). Ferner sind durch Einwirkung von Salpetersäure und Schwefelsäure auf m- und ana-Bromchinolin aus

[1]) O. Fischer u. Renouf, B. 17, 1643. — [2]) Mathëus, B. 21, 1645. — [3]) Mathëus, B. 21, 1886. — [4]) La Coste u. Bodewig, B. 17, 928; 18, 2941. — [5]) La Coste, B. 15, 1918, 1919.

jeder dieser Verbindungen zwei verschiedene Mononitroderivate gewonnen worden, denen die Bezeichnungen α- und β-Nitrobromchinolin beigelegt wurden [1]).

Chlornitrochinoline, $C_9H_5N.NO_2.Cl$.

m-Chlor-?-nitrochinolin (β-Nitrochlorchinolin) schmilzt zwischen 120 und 123°, löst sich in concentrirter Salzsäure und liefert ein krystallisirtes Platindoppelsalz.

ana-Chlor-?-nitrochinolin (α-Nitrochlorchinolin) bildet lange, farblose Nadeln vom Schmelzpunkt 185 bis 186°, in concentrirter Salzsäure löslich, bildet ein Platindoppelsalz.

Bromnitrochinoline, $C_9H_5N.NO_2.Br$.

γ-Brom-?-nitrochinolin bildet gelbliche Nadeln vom Schmelzpunkt 133°.

m-Brom-?-nitrochinolin (α-Verbindung) schmilzt bei 192°.

m-Brom-?-nitrochinolin (β-Verbindung) Schmelzpunkt 142°.

p-Brom-?-nitrochinolin krystallisirt in gelblichen, bei 133° schmelzenden Nadeln.

ana-Brom-?-nitrochinolin (α-Verbindung) schmilzt bei 146°.

ana-Brom-?-nitrochinolin (β-Verbindung) Schmelzpunkt 126°.

Halogenamidochinoline.

Während in den Halogennitrochinolinen der basische Charakter des Chinolins sich kaum noch geltend macht, tritt derselbe deutlich wieder hervor, wenn die Nitrogruppe in diesen Verbindungen durch die Amidogruppe ersetzt wird. Die Amidohalogenchinoline sind starke primär-tertiäre Basen. Die an Stickstoff gebundenen Wasserstoffatome zeigen dieselben Reactionen wie in anderen primären Aminen.

Die Halogenamidochinoline sind durch Reduction der Nitrohalogenverbindungen mit Zinnchlorür erhalten worden, doch sind nur die beiden bekannten Chlornitrochinoline [2]) und das p-Bromnitrochinolin [3]) der Reduction unterworfen worden.

Nur das p-Bromamidochinolin ist rein dargestellt und beschrieben worden.

p-Brom-?-amidochinolin, $C_9H_5N.NH_2.Br$, bildet farblose, bei 164° schmelzende Nadeln. Das Acetylderivat krystallisirt in farblosen Blättchen vom Schmelzpunkt 104 bis 105°.

Dinitrochinoline.

Die Dinitrochinoline vermögen zwar mit Säuren Salze zu bilden, doch zerfallen dieselben schon bei gewöhnlicher Temperatur in ihre Componenten, andererseits lösen sie sich auch in Alkalien.

---

[1]) Claus u. Vis, J. 38, 387. — [2]) La Coste u. Bodewig, B. 17, 928. — [3]) La Coste, B. 15, 1920.

Ein Dinitrochinolin, welches die o-p-Verbindung darstellt, entsteht aus m-Dinitranilin, $C_6H_3\overset{1}{N}H_2(\overset{2\,4}{N}O_2)_2$, nach der Skraup'schen Methode. Die Reaction kann hier offenbar nur in einem Sinne verlaufen, da eine Orthostellung zur Amidogruppe im Ausgangsmaterial besetzt ist [1]).

Es ist früher die Darstellung von o- und ana-Nitrochinolin beschrieben worden. Diese Verbindungen entstehen neben einander beim Nitriren von Chinolin; daneben tritt jedoch noch ein Dinitrochinolin auf, und wenn man das Erhitzen längere Zeit fortsetzt, so gesellt sich noch ein zweites Dinitroproduct hinzu. Man kann diese beiden Dinitrochinoline durch Behandeln mit heissem Wasser leicht von einander trennen. Sie sind als α- und β-Verbindung bezeichnet worden und enthalten die Nitrogruppen im Benzolkern. Das α-Dinitrochinolin entsteht auch durch Nitriren von reinem o-Nitrochinolin, enthält also eine Nitrogruppe in der o-Stellung, während das β-Dinitrochinolin vom ana-Nitrochinolin derivirt [2]).

o-p-Dinitrochinolin, $C_9H_5N.(NO_2)_2$, krystallisirt in braunen Nadeln vom Schmelzpunkt 149 bis 150°.

o-?-Dinitrochinolin (α-Verbindung), $C_9H_5N.(NO_2)_2$, bildet feine, glänzende, farblose, wasserfreie Nädelchen vom Schmelzpunkt 182 bis 183°, sublimirt unzersetzt in langen Nadeln, löst sich in Natronlauge mit intensiv rother Farbe, verpufft in der Kalischmelze. Das Platindoppelsalz ist beständig.

ana-?-Dinitrochinolin (β-Verbindung), $C_9H_5N.(NO_2)_2$, krystallisirt in blendendweissen, mikroskopisch kleinen Nädelchen, welche bei 133 bis 134° schmelzen und nicht unzersetzt sublimiren, löst sich in Alkalien mit dunkelrother Farbe, das Hydrochlorat ist in trockenem Zustande beständig.

Durch Reduction mit Zinnchlorür gehen α- und β-Dinitrochinolin in

Diamidochinoline

über, welche mit einem und zwei Aequivalenten Säure Salze bilden. Die Amidogruppen befinden sich im Benzolkern.

o-?-Diamidochinolin (α-Verbindung), $C_9H_5N(NH_2)_2$, bildet gelblich gefärbte, dicke Nadeln vom Schmelzpunkt 156°. Es ist mit Wasserdämpfen nicht flüchtig und nicht unzersetzt sublimirbar.

ana-?-Diamidochinolin (β-Verbindung), $C_9H_5N(NH_2)_2$, krystallisirt in kleinen gelben Nädelchen oder Blättchen vom Schmelzpunkt 162 bis 163°, ist an der Luft veränderlich, nicht sublimirbar und mit Wasserdämpfen nicht flüchtig.

Monosubstitutionsproducte der einfach alkylirten und phenylirten Chinoline.

a) Alkylchinolinsulfosäuren.

Von den in diese Classe gehörigen Verbindungen, welche in ihrem gesammten Verhalten ganz den Chinolinsulfosäuren gleichen, sind nur die Derivate einiger Methylchinoline und des γ-Aethylchinolins bekannt.

---

1) La Coste, B. 15, 561. — 2) Claus u. Kramer, B. 18, 1243.

Drei verschiedene Toluidinsulfosäuren sind nach der Skraup'schen Methode in die ihnen entsprechenden Methylchinolinsulfosäuren verwandelt worden. Die Constitution dieser Verbindungen geht unmittelbar aus derjenigen der Ausgangsmaterialien hervor; es sind die folgenden Körper auf diese Weise erhalten worden[1]):

Aus $C_6H_3 . \overset{1}{N}H_2 . \overset{2}{C}H_3 . S\overset{4}{O_3}H$ entsteht o-Methyl-p-chinolinsulfosäure.
„ $C_6H_3 . \overset{1}{N}H_2 . \overset{2}{C}H_3 . S\overset{5}{O_3}H$ „ o-Methyl-ana-chinolinsulfosäure.
„ $C_6H_3 . \overset{1}{N}H_2 . \overset{4}{C}H_3 . S\overset{6}{O_3}H$ „ p-Methyl-o-chinolinsulfosäure.

Durch Einwirkung von concentrirter Schwefelsäure sind o-, p- und α-Methylchinolin in Monosulfosäuren übergeführt worden.

o-Methylchinolin liefert bei dieser Reaction die auch nach der Skraup'schen Methode erhaltene o-Methyl-ana-chinolinsulfosäure, aus p-Methylchinolin entsteht die auch aus p-Toluidinsulfosäure gewonnene p-Methyl-o-chinolinsulfosäure[2]).

Aus Chinaldin bilden sich neben einander drei verschiedene Sulfosäuren. Zwei derselben sind durch Ueberführung in die entsprechenden Oxyverbindungen als o- und p-Chinaldinsulfosäure erkannt worden. Die Stellung der Sulfogruppe in der dritten, β-Chinaldinsulfosäure genannten Verbindung ist nicht bekannt[3]).

Die p-Chinaldinsulfosäure entsteht auch nach der Döbner-Miller'schen Reaction aus Sulfanilsäure, Paraldehyd und Salzsäure, aus welcher Synthese ihre Constitution ohne Weiteres hervorgeht[4]).

Endlich ist eine Methylchinolinsulfosäure durch Einwirkung von Schwefelsäure bei 170° auf Tetrahydrohomocinchoninsäure dargestellt worden. Die addirten Wasserstoffatome werden hierbei, wie überhaupt meist bei der Einwirkung von concentrirter Schwefelsäure auf hydrirte Chinoline, eliminirt und gleichzeitig findet Abspaltung von Kohlensäure und Eintritt einer Sulfogruppe statt. Die Stellung der substituirenden Gruppen in dieser Verbindung ist unbekannt[5]).

γ-Aethylchinolinsulfosäure entsteht durch Einwirkung von rauchender Schwefelsäure auf γ-Aethylchinolin bei 260°[6]).

Methylchinolinsulfosäuren, $C_9H_5N . CH_3 . SO_3H$.

α-Methyl-o-chinolinsulfosäure, o-Chinaldinsulfosäure, krystallisirt in langen, flachen, triklinen Prismen, das Natriumsalz ist leicht löslich, das Kalisalz schwer löslich.

α-Methyl-p-chinolinsulfosäure, p-Chinaldinsulfosäure, stellt kleine, in Wasser leicht lösliche, monokline Krystalle dar, bildet leicht übersättigte Lösungen.

[1]) Herzfeld, B. **17**, 903, 904. Fischer u. Willmack, B. **17**, 441. — [2]) Herzfeld, B. **17**, 905, 906, 1550. — [3]) Döbner u. v. Miller, B. **17**, 1703. — [4]) Chemische Fabrik auf Actien, B. **17**, R. 623. — [5]) Weidel u. Hazura, M. **5**, 643. — [6]) Reher, B. **19**, 3001.

α-Methyl-?-chinolinsulfosäure (β-Chinaldinsulfosäure) krystallisirt in diamantglänzenden monoklinen Prismen. Die Sulfogruppe befindet sich wahrscheinlich im Benzolkern.

o-Methyl-p-chinolinsulfosäure bildet schön ausgebildete, farblose, schwer lösliche Prismen.

o-Methyl-ana-chinolinsulfosäure bildet glänzende, prismatische Nadeln, die in Wasser leicht löslich sind.

p-Methyl-o-chinolinsulfosäure krystallisirt in schuppenförmigen Blättchen.

?-Methyl-?-chinolinsulfosäure (aus Tetrahydrohomocinchoninsäure) stellt dünne, schwach gelbliche Blättchen dar, die 1 Mol. Krystallwasser enthalten; die Methylgruppe befindet sich im Pyridinkern.

Aethylchinolinsulfosäure, $C_9H_5N.C_2H_5.SO_3H$.

γ-Aethyl-?-chinolinsulfosäure bildet ein schneeweisses, feines Krystallpulver, schmilzt oberhalb 315°; aus Alkohol erhält man feine, glänzende Nadeln.

b) Alkyl- und Phenyloxychinoline.

Die durch Kohlenwasserstoffreste substituirten Oxychinoline unterscheiden sich in ihrem chemischen Verhalten nicht von den Oxychinolinen selbst. Diejenigen Vertreter dieser Körperclasse, in denen sich die Hydroxylgruppe im Benzolkern befindet, besitzen ganz die Eigenschaften von Phenolen der Benzolreihe, während in den im Pyridinring hydroxylirten Chinolinderivaten ein Austausch der Hydroxylgruppe gegen andere Substituenten mit derselben Leichtigkeit stattfindet, wie in den entsprechenden Oxychinolinen selbst.

Die Darstellungsmethoden der in Rede stehenden Substanzen sind sehr mannigfaltig und reihen sich bis auf zwei Ausnahmen an schon früher beschriebene Synthesen an. Es sind die folgenden:

1. Die Alkylchinolinsulfosäuren liefern beim Schmelzen mit Aetzkali unter Austausch der Sulfogruppe gegen den Rest OH die entsprechenden Oxychinoline. Die meisten der bekannten Methylchinolinsulfosäuren sind auf diese Weise in Methyloxychinoline übergeführt worden[1]).

2. Die Döbner-Miller'sche Synthese führt bei Anwendung von Amidophenolen oder ihren Aethern an Stelle des Anilins zu Chinaldinen, welche im Benzolkern hydroxylirt oder alkoxylirt sind. Diese Reaction ist auch nach der älteren Döbner-Miller'schen Methode in der Weise ausgeführt worden, dass man Amidophenol, Nitrophenol, Schwefelsäure und Milchsäure mit einander erhitzte. Die Milchsäure, welche bei dieser Synthese von Wallach und Wüsten verwendet wird, wirkt, wie schon früher bemerkt wurde, ganz wie Acetaldehyd, indem sie unter dem Einfluss der Schwefelsäure in diesen und in Ameisensäure zerfällt[2]).

---

[1]) Herzfeld, B. **17**, 903 bis 906, 1551. Fischer u. Willmack, B. **17**, 441. Döbner u. v. Miller, B. **17**, 1705. Weidel u. Hazura, M. **5**, 643. — [2]) Wallach u. Wüsten, B. **16**, 2010. Döbner u. v. Miller, B. **17**, 1706.

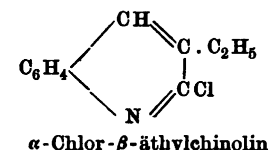
Erhitzt man Zimmtaldehyd mit Anilin und Salzsäure, so entsteht α-Phenylchinolin. Ersetzt man bei dieser Synthese das Anilin durch Anisidin, so bildet sich p-Methoxy-α-phenylchinolin. Diese Reaction ist nicht mit dem Zimmtaldehyd selbst, sondern mit dem m-Nitrozimmtaldehyd ausgeführt worden, verläuft aber ganz in der beschriebenen Weise [1]).

3. Die Synthese des Hydrocarbostyrils aus o-Amidohydrozimmtsäure ist bereits mehrfach erwähnt worden. In derselben Weise wie o-Amidohydrozimmtsäure reagiren nun auch die Alkylderivate derselben, so liefert z. B.:

$C_6H_4 \langle {CH_2 . CH(C_2H_5)CO_2H \atop NH_2}$ — α-Aethyl-o-amidohydrozimmtsäure

$C_6H_4 \langle {CH_2 — CH . C_2H_5 \atop N = C OH}$ — β-Aethylhydrocarbostyril

Während aber das Hydrocarbostyril durch Einwirkung von Phosphorpentachlorid in α-β-Dichlorchinolin übergeht, entsteht aus β-Aethylhydrocarbostyril bei der gleichen Behandlung die Verbindung:



α-Chlor-β-äthylchinolin

In dieser Verbindung lässt sich wie in allen α-Chlorchinolinen durch Erhitzen mit verdünnter Salzsäure ein Ersatz des Chloratoms durch die Hydroxylgruppe erzielen und man gelangt so zum β-Aethylcarbostyril [2]).

4. Zwei andere im Benzolkern propylirte Carbostyrile bilden sich aus der entsprechenden Propyl-o-amidozimmtsäure durch Erhitzen mit Salzsäure nach Art der Chiozza'schen Synthese des Carbostyrils selbst [3]).

5. Eine sehr wichtige Reaction, welche, wie Conrad und Limpach [4]) gezeigt haben, zur Bildung sowohl des α-Oxy-γ-methylchinolins als auch des γ-Oxy-α-methylchinolins führt, entdeckte Knorr [5]) in der Einwirkung von Anilin auf Acetessigester in der Hitze.

Anilin vereinigt sich äusserst leicht mit dem Acetessigester unter Wasseraustritt zu einem Condensationsproduct, welchem eine der beiden folgenden Formeln zukommt:

I. $CH_3 . C(NC_6H_5) . CH_2 . CO_2C_2H_5$ — β-Anilacetessigester

II. $CH_3 . C(NHC_6H_5) : CH . CO_2C_2H_5$ — β-Anilidocrotonsäureester

Welche dieser beiden Formeln den Vorzug verdient, ist bisher nicht mit Sicherheit ermittelt worden.

[1]) v. Miller u. Kinkelin, B. 20, 1919. — [2]) Baeyer u. Jackson, B. 13, 121. — [3]) Widman, B. 19, 264, 277. — [4]) Conrad u. Limpach, B. 20, 944, 948; 21, 1965. Conrad u. Eckhardt, B. 22, 73. — [5]) Knorr, B. 16, 2593; 17, 540; 20, 1397; A. 236, 69. Knorr u. Antrick, B. 17, 2870.

Wird dieses Condensationsproduct rasch auf 240° erhitzt, so tritt Alkohol aus und es entsteht γ-Oxychinaldin nach folgender Gleichung:

$$\begin{array}{lcl} \begin{array}{ccc} & & CO_2C_2H_5 \\ & & \diagdown CH_2 \\ C_6H_5\diagdown & & | \\ & & /\!\!/ C.CH_3 \\ & \diagdown N /\!\!/ & \end{array} & = C_2H_5OH + & C_6H_4 \begin{array}{ccc} & /COH\diagdown\!\!\diagdown & \\ & & CH \\ & & | \\ & & /\!\!/ C.CH_3 \\ \diagdown & N /\!\!/ & \end{array} \end{array}$$

oder

$$\begin{array}{lcl} \begin{array}{ccc} & & CO_2C_2H_5 \\ & & \diagdown CH \\ C_6H_5\diagdown & & \| \\ & & / C.CH_3 \\ & \diagdown NH / & \end{array} & = C_2H_5OH + & C_6H_4 \begin{array}{ccc} & COH & \\ / & | & \diagdown CH \\ & | & \| \\ \diagdown & | & / C.CH_3 \\ & N & \end{array} . \end{array}$$

Anders verläuft die Reaction, wenn man den β-Anilidocrotonsäureester langsam im geschlossenen Rohre erhitzt, oder wenn man Anilin und Acetessigester direct mit einander erwärmt. In diesem Falle bildet sich unter Alkoholabspaltung das Anilid der Acetessigsäure:

$$CH_3.CO.CH_2CO_2C_2H_5 + NH_2C_6H_5 = CH_3.CO.CH_2.CO.NHC_6H_5 + C_2H_5OH.$$

Da das Anilid der Acetessigsäure auch aus fertigem Anilacetessigester entsteht, so hat man wohl auch beim Erhitzen von Anilin mit Acetessigester die intermediäre Bildung des Anilidoesters anzunehmen, welcher sich bei langsamem Erhitzen alsdann zunächst in das Anilid umlagert:

$$CH_3.C(NC_6H_5).CH_2.CO_2C_2H_5 + H_2O = C_2H_5OH + CH_3.CO.CH_2.CO.NHC_6H_5.$$

Das Acetessigsäureanilid condensirt sich bei höherer Temperatur oder unter dem Einfluss concentrirter Schwefelsäure in folgender Weise zu γ-Methylcarbostyril:

$$\begin{array}{lcl} \begin{array}{ccc} & & CO.CH_3 \\ & & \diagdown CH_2 \\ C_6H_5\diagdown & & | \\ & & / CO \\ & \diagdown NH / & \end{array} & = & C_6H_4 \begin{array}{ccc} & C.CH_3 & \\ / & & \diagdown\!\!\diagdown CH \\ & & | \\ & & /\!\!/ COH \\ \diagdown & N /\!\!/ & \end{array} + H_2O. \end{array}$$

Diese Reaction des Acetessigesters mit Anilin lässt sich auch mit dem Benzoylessigester ausführen, man gelangt alsdann zum α-Phenyl-γ-oxychinolin. Das γ-Phenylcarbostyril lässt sich merkwürdiger Weise nach dieser Methode nicht erhalten; selbst aus dem fertig gebildeten Benzoylessigsäureanilid entsteht in Folge einer nicht näher studirten Umlagerung stets das α-Phenyl-γ-oxychinolin [1]. Ferner reagirt auch der Acetondicarbonsäureester dem Acetessigester analog. Der Acetondicarbonsäureester lässt sich auffassen als γ-Carboxäthylacetessigester,

[1]) Conrad u. Limpach, B. 21, 521. Knorr, A. 245, 376.

$CO_2C_2H_5.CH_2.CO.CH_2.CO_2C_2H_5$. Mit Anilin bildet er unter Alkoholaustritt ein Anilid, $CO_2C_2H_5.CH_2.CO.CH_2CO.NHC_6H_5$, welches unter dem Einfluss von concentrirter Schwefelsäure Wasser verliert und in ein Chinolinderivat von folgender Constitution übergeht:

$$C_6H_5\left\langle\begin{matrix} CO.CH_2.CO_2C_2H_5 \\ CH_2 \\ | \\ CO \\ NH \end{matrix}\right. = C_6H_4\left\langle\begin{matrix} C.CH_2.CO_2C_2H_5 \\ CH \\ | \\ COH \\ N \end{matrix}\right. + H_2O.$$

γ-Carbostyrilessigsäureester

Durch Alkalien oder Säuren entsteht aus diesem Aether die freie Säure, welche beim Erhitzen unter Kohlensäureabspaltung γ-Methylcarbostyril liefert [1]).

6. Die Carbonsäuren der alkylirten resp. phenylirten Oxychinoline liefern durch Kohlensäureabspaltung Alkyl- und Phenyloxychinoline; so ist das α-Phenyl-γ-oxychinolin aus der α-Phenyl-γ-oxychinolin-β-carbonsäure durch Kohlensäureabspaltung erhalten worden, sowie aus dem Ester dieser Säure durch Erhitzen mit Salzsäure [2]). Ferner hat man das o- und das p-Methoxy-α-phenylchinolin in derselben Weise aus der o- resp. p-Methoxy-α-phenylcinchoninsäure gewonnen [3]).

7. Wie sich durch Einwirkung von Sauerstoff auf ein Gemisch von Anilinchlorhydrat und Chinolin in der Hitze α-(p-Amidophenyl)chinolin bildet, so erhält man in derselben Weise aus p-Oxychinolin und salzsaurem Anilin das α-(p-Amidophenyl-)p-oxychinolin von der Formel:

OH [Chinolinring] N — [Benzolring] NH_2;

daneben entsteht durch Eintritt der Anilinmolekel in die p-Stellung des Chinolins unter Wasseraustritt das bereits früher beschriebene p-(Amidophenyl)chinolin [4]).

8. Die oben beschriebenen, durch successives Nitriren, Amidiren und Diazotiren aus γ-Phenylchinolin entstehenden beiden γ-Phenolchinoline werden durch Einwirkung schmelzenden Kalis im Chinolinkern, und zwar wahrscheinlich in der α-Stellung, hydroxylirt und es entstehen zwei durch die Stellung der im Benzolrest enthaltenen Hydroxylgruppe von einander unterschiedene γ-Phenolcarbostyrile [5]).

9. Wie Chinolin bei der Einwirkung von unterchloriger Säure n-Chlorpseudocarbostyril bildet, so entsteht aus p-Methylchinolin bei

---

[1]) Farbwerke Höchst a. M., D. R.-P. 32277; B. 18, 469, Ref. — [2]) Just, B. 19, 1464. — [3]) Döbner, A. 249, 106 und 109. — [4]) Weidel u. Georgiewics, M. 9, 138. — [5]) Königs u. Nef, B. 20, 631.

derselben Behandlung p-Methyl-n-chlorpseudocarbostyril. Beim Kochen mit Alkohol liefert letzteres ein Isomeres, welches das Chloratom im Benzolkern enthält, beim Kochen mit Natronlauge dagegen bildet es p-Methylcarbostyril [1]).

Methyloxychinoline, $C_9H_5N.OH.CH_3$.

γ-Methyl-α-oxychinolin, γ-Methylcarbostyril, krystallisirt in kleinen, weissen Nadeln, schmilzt bei 222°, bildet mit Basen und Säuren Salze, von denen letztere schon durch Wasser zerlegt werden. Der Methyläther ist flüssig, siedet bei 275 bis 276°; beim Erhitzen auf 280 bis 290° im geschlossenen Gefäss entsteht daraus γ-n-Dimethylpseudocarbostyril, welches sich auch aus Methylanilin und Acetessigester bildet. Es schmilzt bei 130 bis 132°, sublimirt und destillirt unter 250 mm Druck unzersetzt bei 290°.

α-Methyl-γ-oxychinolin, γ-Oxychinaldin, bildet glänzende, prismatische Krystalle, die 2 Mol. Krystallwasser enthalten, getrocknet schmilzt es bei 230 bis 231° und siedet über 360°, schmeckt intensiv bitter, reagirt schwach alkalisch, bildet mit Säuren und mit Basen Salze. Mit Eisenchlorid giebt die wässerige Lösung eine gelbrothe Färbung. Das Chromat schmilzt bei 106 bis 108°, das Pikrat bei 200°. Der Methyläther krystallisirt in langen, feinen Nadeln vom Schmelzpunkt 82°, destillirt unzersetzt bei 294 bis 298°. Er reagirt schwach alkalisch und schmeckt ähnlich dem Pfeffermünzöl. Das Jodmethylat des Aethers bildet weisse, glänzende Nädelchen vom Schmelzpunkt 201°. Wird der Aether im geschlossenen Rohr auf 315° erhitzt, so geht er in das isomere n-Methyl-γ-ketodihydrochinaldin,

$$C_6H_4\begin{cases} CO \\ \quad CH \\ \quad \| \\ \quad C.CH_3 \\ NCH_3 \end{cases},$$

über. Dasselbe bildet weisse Nadeln vom Schmelzpunkt 160°. Eisenchlorid färbt die wässerige Lösung intensiv rothgelb. Dieselbe Verbindung entsteht auch aus dem Jodmethylat des γ-Oxychinaldins beim Behandeln mit Silberoxyd. Der Benzoësäureester bildet grosse Prismen vom Schmelzpunkt 129°. Mit Chlorameisensäureester bildet das Natriumsalz des Oxychinaldins Chinaldyläthylcarbonat, $CO\begin{matrix} OC_2H_5 \\ OC_{10}H_8N \end{matrix}$, welches in weissen, glänzenden Prismen vom Schmelzpunkt 48° krystallisirt. Mit Diazokörpern vereinigt sich das γ-Oxychinaldin zu β-Azoverbindungen, wie

$$C_6H_4\begin{cases} COH \\ \quad CN:N.C_6H_4SO_3H \\ \quad | \\ \quad C.CH_3 \\ N \end{cases},$$

γ-Oxychinaldin-β-azobenzolsulfosäure.

p-Methyl-α-oxychinolin, p-Methylcarbostyril, krystallisirt in faserigen, bei 228° schmelzenden Gebilden. Mit Natriumhypochlorit behandelt,

---

[1]) Einhorn u. Lauch, A. 243, 342.

geht es in p-Methylpseudocarbostyril über. p-Methyl-n-chlorpseudocarbostyril bildet weisse Nadeln vom Schmelzpunkt 120,5°.

α-Methyl-o-oxychinolin, o-Oxychinaldin, bildet prismatische, farblose Krystalle vom Schmelzpunkt 74°, es siedet bei 266 bis 267°, ist leicht sublimirbar, mit Wasserdämpfen flüchtig und riecht phenolartig. Der Methyläther (aus o-Anisidin) krystallisirt in farblosen Krystallen, schmilzt bei 125° und siedet bei 282°.

α-Methyl-p-oxychinolin, p-Oxychinaldin, bildet farblose, spiessartige Krystalle vom Schmelzpunkt 213°.

α-Methyl-?-oxychinolin (β-Oxychinaldin) krystallisirt in farblosen, silberglänzenden Blättchen vom Schmelzpunkt 232 bis 234°. Seine mit Säuren gebildeten Salze sind gelb.

p-Methyl-o-oxychinolin krystallisirt in farblosen Nädelchen, schmilzt bei 95 bis 96°, sublimirt und destillirt unzersetzt, riecht vanillinartig; die alkoholische Lösung giebt mit Eisenchlorid eine grüne Färbung. Der Methyläther bildet ein gelbbraunes Oel.

o-Methyl-p-oxychinolin stellt bei 200° schmelzende, mit Wasserdämpfen nicht flüchtige Nadeln dar, die alkoholische Lösung färbt sich mit Eisenchlorid gelbbraun.

o-Methyl-ana-oxychinolin schmilzt bei 245 bis 248°, sublimirt in büschelförmig gruppirten Nadeln, die alkoholische Lösung giebt mit Eisenchlorid eine röthlichbraune Färbung. Der Methyläther ist ein dunkelrothes, bei 225 bis 230° destillirendes und in der Kälte nicht erstarrendes Oel.

Aethyloxychinolin, $C_9H_5N.OH.C_2H_5$.

β-Aethyl-α-oxychinolin, β-Aethylcarbostyril, ist krystallinisch, mit Wasserdämpfen nicht flüchtig, schmilzt bei 168°.

Propyloxychinoline, $C_9H_5N.OH.C_3H_7$.

m-Propyl-α-oxychinolin, m-Propylcarbostyril, bildet feine, weisse, lange Nadeln vom Schmelzpunkt 161 bis 162°.

m-Isopropyl-α-oxychinolin, m-Isopropylcarbostyril, Cumostyril, krystallisirt in feinen, langen, glänzenden Nadeln vom Schmelzpunkt 168 bis 169°.

Phenyloxychinoline, $C_9H_5N.OH.C_6H_5$.

α-Phenyl-γ-oxychinolin krystallisirt in Blättchen, die bei 254° schmelzen.

α-Phenyl-o-oxychinolin, der Methyläther bildet ein dickflüssiges Oel, sein Platindoppelsalz krystallisirt in orangegelben Nadeln mit 2 Mol. Wasser.

α-Phenyl-p-oxychinolin ist nicht bekannt, der Methyläther krystallisirt in farblosen Blättchen vom Schmelzpunkt 133°, sein Pikrat schmilzt bei 205°. Das α-(p-Amidophenyl)-p-oxychinolin tritt in eigelben Krystallnadeln auf, schmilzt bei 292°, die Acetylverbindung bildet dünne, farblose Blättchen. α-(p-Oxyphenyl-)p-oxychinolin krystallisirt in haarfeinen Nadeln und schmilzt bei 247°.

γ-(Oxyphenyl)-?-oxychinolin. Es sind zwei Verbindungen von dieser Constitution bekannt; die erste (α-Verbindung) bildet farblose, körnige Krystalle, schmilzt oberhalb 317°, die zweite (β-Verbindung) krystallisirt in gelblichen Nadeln vom Schmelzpunkt 305°.

c) Methylthiochinoline.

Wie die Oxychinoline (Carbostyril) selbst, so lassen sich auch einige Methyloxychinoline mit Phosphorpentasulfid in die ihnen entsprechenden Thioverbindungen oder Mercaptane verwandeln. Diese Körper zeigen dieselben Reactionen wie das Thiochinolin; sie bilden bei der Einwirkung von Jodalkylen auf ihre Metallsalze Aether und gehen bei der Oxydation in Disulfide über. Es sind bisher nur das α-Methyl-γ-thiochinolin und das γ-Methyl-α-thiochinolin dargestellt und untersucht worden[1]).

α-Methyl-γ-thiochinolin, γ-Thiochinaldin, $C_9H_5N.SH.CH_3$, bildet gelbe Blättchen, die 1 Mol. Krystallwasser enthalten und getrocknet bei 187° schmelzen. Der Aethyläther krystallisirt in weissen Nadeln vom Schmelzpunkt 56°; man erhält ihn auch in seideglänzenden Prismen.

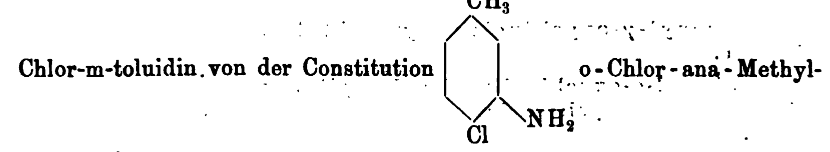
γ-Methyl-α-thiochinolin, α-Thiolepidin, $C_9H_5N.SH.CH_3$, krystallisirt in kleinen, braunen Nadeln vom Schmelzpunkt 253°, schmeckt bitter. Der Aethyläther stellt ein mit Wasserdämpfen flüchtiges Oel dar. Das Dilepidyldisulfid bildet weisse, bei 187° schmelzende Blättchen.

d) Halogenalkylchinoline.

Die homologen Halogenchinoline zeigen in ihrem gesammten Verhalten dieselben Eigenschaften wie die Halogenchinoline selbst. Sie besitzen noch ausgesprochen basische Natur, und es zeigt sich auch hier wieder der schon oft hervorgehobene Unterschied in der Festigkeit der Bindung zwischen den im Benzolkern einerseits und im Pyridinring andererseits enthaltenen Halogenatomen.

Zur Darstellung der gechlorten homologen Chinoline lassen sich dieselben allgemeinen Methoden verwenden, welche auch zur Bildung der Chlorchinoline selbst führen. Es sind die folgenden:

1. Die Einwirkung von Glycerin, Nitrobenzol und Schwefelsäure auf homologe Chloraniline. Nach dieser Methode entsteht aus dem o-Chlor-m-toluidin von der Constitution



o-Chlor-ana-Methylchinolin[2]).

2. Ueberführung von im Pyridinkern hydroxylirten, homologen Chino-

---

[1]) Roos, B. 21, 624, 628. Conrad u. Epstein, B. 21, 1971. — [2]) Gattermann u. Kaiser, B. 18, 2602.

linen in die entsprechenden gechlorten Verbindungen durch Phosphorpentachlorid. So liefert:

γ-Methylcarbostyril α-Chlor-γ-Methylchinolin[1]).
m-Isopropylcarbostyril α-Chlor-m-Isopropylchinolin[2]).
γ-Oxychinaldin γ-Chlorchinaldin[3]).

An diese allgemeineren Methoden reihen sich die folgenden Bildungsweisen von homologen Chlor- resp. Bromchinolinen.

Das β-Aethylhydrocarbostyril, dessen Darstellung bereits beschrieben wurde, liefert bei der Einwirkung von Phosphorpentachlorid α-Chlor-β-äthylchinolin[4]).

Eine interessante Darstellungsweise gechlorter und gebromter Methylchinoline, welche von **Magnanini** aufgefunden wurde, besteht in Folgendem: Wenn man zu einem Gemenge einer alkoholischen Natriumlösung mit Methylketol (α-Methylindol) Chloroform in der Kälte zutropfen lässt, so findet eine heftige Reaction statt unter Bildung von β-Chlorchinaldin. Die Entstehung dieses Körpers erklärt sich in der Weise, dass der dem Chloroform entstammende Rest $\vdots$ CCl sich in den Pyrrolring des Methylindols, und zwar zwischen das α- und β-Kohlenstoffatom desselben, einschiebt, wie das durch die folgende Gleichung erläutert wird:

$$C_6H_4\left\langle\begin{matrix} CH \\ NH \end{matrix}\right\rangle C.CH_3 + CHCl_3 = C_6H_4\left\langle\begin{matrix} CH=CCl \\ | \\ N=C.CH_3 \end{matrix}\right. + 2HCl.$$

Ganz in derselben Weise bildet das Skatol (β-Methylindol) β-Chlorlepidin. Ersetzt man bei der beschriebenen Reaction das Chloroform durch Bromoform, so verläuft dieselbe ganz in derselben Weise und es entsteht aus Methylketol β-Bromchinaldin, aus Skatol β-Bromlepidin[5]).

Es ist früher die Darstellung eines Jodchinolins aus Chinolin und Jod bei Gegenwart von Quecksilberoxyd oder Jodsäure beschrieben worden. Ganz in derselben Weise lässt sich nun auch in das o-Methylchinolin ein Jodatom einführen. Auch in dem so erhaltenen Jod-o-Methylchinolin ist die Stellung, welche das Jodatom einnimmt, unbekannt[6]).

Chlormethylchinoline, $C_9H_5N.Cl.CH_3$.

α-**Chlor-γ-methylchinolin**, α-**Chlorlepidin**, krystallisirt in feinen, verfilzten Nadeln, schmilzt bei 59°, siedet bei 290° und ist mit Wasserdämpfen leicht flüchtig. Das Chloratom lässt sich leicht durch andere Atome und Atomgruppen ersetzen.

β-**Chlor-α-methylchinolin**, β-**Chlorchinaldin**, bildet lange, dünne, weisse Nadeln vom Schmelzpunkt 71 bis 72°, riecht chinolinartig. Das Pikrat

---

1) Knorr u. Antrick, B. **17**, 2878. Knorr, A. **236**, 97. — 2) Widman, B. **19**, 265. — 3) Conrad u. Limpach, B. **20**, 952, 957. Conrad u. Epstein, B. **21**, 1983. — 4) Baeyer u. Jackson, B. **13**, 120. — 5) Magnanini, B. **20**, 2609, 2610, 2612, 2613; **21**, 1940. — 6) La Coste, B. **18**, 785.

schmilzt bei 223⁰. Mit Jodwasserstoff und Phosphor erhitzt, bildet das β-Chlorchinaldin Chinaldin.

β-Chlor-γ-methylchinolin, β-Chlorlepidin stellt feine, seideglänzende Nadeln dar, die bei 54 bis 55⁰ schmelzen. Das Pikrat schmilzt bei 208 bis 208,5⁰.

γ-Chlor-α-methylchinolin, γ-Chlorchinaldin, schmilzt bei 42 bis 43⁰ und siedet bei 270⁰; das Jodmethylat bildet grünlich gelbe, nadelförmige Krystalle. Wenn man ein feuchtes Präparat des γ-Chlorchinaldins zu destilliren versucht, so findet plötzliche Zersetzung und Bildung eines violetten Farbstoffes statt, dessen salzsaures Salz die folgende Formel hat:

CCl
CH
$C.CH<^{C_{10}H_8NHCl}_{C_{10}H_8NHCl}$
N

Als Nebenproduct bildet sich bei der Darstellung des γ-Chlorchinaldins ein γ-Chlor-α-(dichlormethyl)chinolin, $C_9H_5NCl.CHCl_2$. Dasselbe krystallisirt in weissen Nadeln vom Schmelzpunkt 102⁰.

o-Chlor-ana-methylchinolin krystallisirt in Nadeln vom Schmelzpunkt 49⁰, riecht chinolinartig, ist mit Wasserdämpfen flüchtig. Das Pikrat schmilzt bei 172⁰. Mit Jodwasserstoff-Eisessig erhitzt, bildet es ana-Methylchinolin.

Chloräthylchinolin, $C_9H_5N.Cl.C_2H_5$.

α-Chlor-β-äthylchinolin schmilzt bei 72 bis 73⁰ und ist mit Wasserdämpfen leicht flüchtig, mit Jodwasserstoff-Eisessig entsteht β-Aethylchinolin.

Chlorpropylchinolin, $C_9H_5N.Cl.C_3H_7$.

α-Chlor-m-isopropylchinolin, α-Chlorcumochinolin, ist flüssig, erstarrt nicht in einer Kältemischung; das Platindoppelsalz schmilzt bei 138⁰.

Brommethylchinoline, $C_9H_5N.Br.CH_3$.

β-Brom-α-methylchinolin, β-Bromchinaldin, krystallisirt in weissen, fadenförmigen Nadeln vom Schmelzpunkt 78⁰.

β-Brom-γ-methylchinolin, β-Bromlepidin, schmilzt bei 214 bis 215⁰ und riecht chinolinartig.

Jodmethylchinolin, $C_9H_5N.J.CH_3$.

?-Jod-o-methylchinolin krystallisirt in kleinen, gelblichweissen Nädelchen vom Schmelzpunkt 73 bis 74⁰. Das Platindoppelsalz bildet grosse, dünne, gelbrothe Blättchen und ist wasserfrei.

e) Nitromethylchinoline.

Von den Monoalkylchinolinen sind nur Chinaldin und Lepidin durch Einwirkung von Salpetersäure in Mononitroderivate umgewandelt worden. Die so entstehenden Körper zeigen basische Eigenschaften und verhalten sich den Nitrochinolinen sehr ähnlich. Aus dem Lepidin ist ein Nitro-

lepidin dargestellt worden, welches jedoch nicht frei von Nitrochinolin erhalten werden konnte, da das Ausgangsmaterial chinolinhaltig war [1]). Aus Chinaldin entstehen bei der Einwirkung von rauchender Salpetersäure und Schwefelsäure zwei isomere Verbindungen, welche identisch sind mit denjenigen Nitrochinaldinen, welche man bei Anwendung der Döbner-Miller'schen Reaction auf o- resp. m-Nitranilin erhält. Das erstere stellt mithin das o-Nitrochinaldin dar, während das zweite als wirkliches m-Derivat anzusprechen ist [2]).

o-Nitro-α-methylchinolin, o-Nitrochinaldin, $C_9H_5N.NO_2.CH_3$, krystallisirt in langen Nadeln vom Schmelzpunkt 137°. Es löst sich selbst in verdünnten Mineralsäuren auf.

m-Nitro-α-methylchinolin, m-Nitrochinaldin, $C_9H_5N.NO_2.CH_3$, bildet lange, feine Nadeln, schmilzt bei 82° und ist mit Wasserdämpfen flüchtig. Es löst sich leicht in Säuren.

?-Nitro-γ-methylchinolin, Nitrolepidin, $C_9H_5N.NO_2.CH_3$, ist nicht genauer beschrieben worden.

f) Amidomethylchinoline.

Die Amidomethylchinoline stellen gemischte tertiär-primäre einsäurige Basen dar. Sie geben alle Reactionen primärer Amine. Zu ihrer Darstellung kann man entweder die Nitromethylchinoline durch Zinn und Salzsäure reduciren [3]) oder man geht von den im Pyridinkern gechlorten Chinolinderivaten aus. Sowohl das α-Chlorlepidin [4]) als auch das γ-Chlorchinaldin [5]) tauschen bei der Einwirkung primärer Amine in der Hitze ihr Chloratom gegen den Aminrest aus und geben so in der Amidogruppe substituirte Amidomethylchinoline. Ammoniak selbst wirkt nur schwierig ein, doch kann man durch Einwirkung von alkoholischem Ammoniak auf α-Chlorlepidin das α-Amidolepidin, wenngleich in schlechter Ausbeute, gewinnen [6]). Das β-Amidochinaldin bildet sich, wenn man das γ-Oxy-β-amidochinaldin mit Eisessig, der mit Jodwasserstoff gesättigt ist, auf 180 bis 210° erhitzt [7]). Die Hydroxylgruppe des Amidooxychinaldins hat durch den Eintritt der Amidogruppe eine solche Beweglichkeit erlangt, dass sie, was auf diese Weise sonst nur durch Vermittelung der Chlorverbindung gelingt, direct durch Wasserstoff ersetzt wird.

Amidomethylchinoline, $C_9H_5N.NH_2.CH_3$.

α-Amido-γ-methylchinolin, α-Amidolepidin, bildet ein weisses Krystallpulver vom Schmelzpunkt 130 bis 131°. Das Sulfat schmilzt bei 155°, das Pikrat bei 250°. α-(Phenylamido)lepidin schmilzt bei 130°.

β-Amido-α-methylchinolin, β-Amidochinaldin, ist ölig, siedet bei 270°, besitzt chinaldinartigen Geruch und stark alkalische Reaction.

---

[1]) Königs, B. 12, 450. — [2]) Döbner u. v. Miller (Claus), B. 17, 1699. Gerdeissen, B. 22, 244. — [3]) Königs, B. 12, 451. Döbner u. v. Miller, B. 17, 1702. Gerdeissen, B. 22, 245. — [4]) Knorr, A. 236, 97. — [5]) Conrad u. Limpach, B. 20, 953. — [6]) Klotz, A. 245, 382. — [7]) Conrad u. Eckhardt, B. 21, 1980.

γ-Amido-α-methylchinolin, γ-Amidochinaldin ist nur in seinem in der Amidogruppe phenylirten Derivat bekannt. γ-(Phenylamido)-α-methylchinolin, γ-(Phenylamido)chinaldin, krystallisirt in Prismen vom Schmelzpunkt 150 bis 151^0.

o-Amido-α-methylchinolin, o-Amidochinaldin, krystallisirt in centimeterlangen, klinorhombischen Prismen vom Schmelzpunkt 56^0.

m-Amido-α-methylchinolin, m-Amidochinaldin, bildet breite Blättchen oder Nadeln, die 1 Mol. Krystallwasser enthalten und getrocknet bei 104 bis 105^0 schmelzen. Es besitzt einen grünlichen Glanz, die ätherische Lösung fluorescirt blaugrün.

?-Amido-γ-methylchinolin, Amidolepidin, bildet weisse Krystalle vom Schmelzpunkt 71 bis 74^0, ist mit Wasserdämpfen flüchtig, löst sich in Säuren mit gelber Farbe. Chromsaures Kali und Schwefelsäure geben eine dunkelrothe Färbung.

Durch Kohlenwasserstoffreste zweifach substituirte Chinoline.

Chinoline, in denen zwei Wasserstoffatome durch Kohlenwasserstoffreste ersetzt sind, sind in grosser Zahl bekannt. Einige derselben finden sich vielleicht im Steinkohlentheer und in den durch Zersetzung aus den Chinaalkaloïden entstehenden Producten, doch sind diese Körper nur wenig untersucht und ihrer Constitution nach unbekannt. Eine grosse Anzahl der in diese Classe gehörigen Verbindungen ist dagegen synthetisch gewonnen worden, und zwar lassen sich die zu ihrer Darstellung verwertheten Methoden wieder auf schon bekannte Typen zurückführen; man kann dieselben auffassen als Verallgemeinerungen:

1) der Königs'schen Synthese des Chinolins aus Anilinacroleïn,

2) der Synthese monoalkylirter Chinoline durch Erhitzen der Chinolinalkylhaloïde,

3) der Skraup'schen Synthese,

4) der Döbner-Miller'schen Synthese,

5) der Friedländer'schen Synthese und

6) der Knorr'schen Synthese.

1. Der Darstellung des Chinolins aus Anilinacroleïn analog ist aus dem Xylidinacroleïn ein im Benzolkern zweifach methylirtes und vielleicht mit dem im Steinkohlentheer enthaltenen Cryptidin identisches Chinolin erhalten worden [1]).

2. Ein Diäthylchinolin entsteht neben dem α- und γ-Monoäthylchinolin beim Erhitzen von Chinolinjodäthylat auf 280 bis 290^0 [2]). Die Stellung der Aethylgruppen in dieser Verbindung ist nicht bekannt.

3. Die Skraup'sche Synthese liefert, auf solche Aniline angewandt, welche zwei Alkylgruppen im Benzolkern enthalten, Dialkylchinoline. Es sind auf diese Weise die folgenden Verbindungen dargestellt worden:

---

[1]) Leeds, B. 16, 289. — [2]) Reher, B. 19, 3001; 20, 2734.

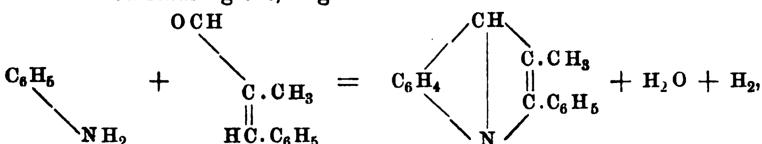
Aus as-m-Xylidin . . . o-p-Dimethylchinolin [1]),
„ p-Xylidin . . . o-ana-Dimethylchinolin [2]),
„ as-o-Xylidin . . . m-p- oder p-ana-Dimethylchinolin.

Hier sind beide o-Stellungen in Beziehung auf die Amidogruppe frei, die Reaction kann mithin in zwei verschiedenen Richtungen verlaufen [3]).

4. Die von Döbner und v. Miller entdeckte Chinaldinsynthese lässt sich, wie das schon bei Besprechung der Monoalkylchinoline hervorgehoben wurde, in der mannigfachsten Weise variiren und eignet sich in ihren erweiterten Formen ganz besonders zur Gewinnung dialkylirter resp. gleichzeitig alkylirter und phenylirter Chinoline.

Zunächst gelangt man zu Chinaldinen, welche noch eine Methylgruppe im Benzolkern enthalten, wenn man die drei isomeren Toluidine mit Acetaldehyd und Salzsäure erhitzt [4]). Bei dem aus m-Toluidin entstehenden Product ist es wieder a priori ungewiss, ob dasselbe als m- oder als ana-Methylchinaldin aufzufassen sei. Die Frage ist in diesem Falle noch nicht entschieden, doch ist es wahrscheinlich, dass die für die Skraup'sche Synthese geltende Regel auch bei der ihr so ähnlichen Döbner-Miller'schen Reaction Anwendung findet. Das aus m-Toluidin entstehende Product ist daher unten als m-Methylchinaldin beschrieben worden.

Wie der Zimmtaldehyd als Phenylacroleïn, so kann der α-Methylzimmtaldehyd als α-Methyl-β-phenylacroleïn aufgefasst werden. Dem entsprechend gestaltet sich die Reaction, welche dieser Aldehyd mit Anilin und Salzsäure giebt, folgendermaassen:



d. h. es entsteht α-Phenyl-β-methylchinolin ganz in derselben Weise, wie sich aus Zimmtaldehyd unter den gleichen Bedingungen α-Phenylchinolin bildet. — Aus dem in Metastellung nitrirten α-Methylzimmtaldehyd entsteht in ganz analoger Weise α-(m-Nitrophenyl)-β-methylchinolin, aus dem durch Reduction die entsprechende Amidoverbindung dargestellt worden ist [5]).

Wichtiger als die soeben erörterten Erweiterungen der Döbner-Miller'schen Synthese ist die Anwendung derselben auf kohlenstoffreichere Aldehyde an Stelle des Acetaldehyds. Es zeigen sich zu dieser Reaction alle diejenigen Aldehyde befähigt, welche die Gruppe $.CH_2.CHO$ enthalten. Wie bereits früher erläutert wurde, hat man anzunehmen, dass zwei Molekeln des angewandten Aldehyds zunächst zu Croton-

[1]) Behrend, B. 17, 2716. — [2]) Lothar Meyer, B. 18, 2903. Behrend, B. 18, 3165. Lellmann u. Alt, A. 237, 307. — [3]) Behrend, B. 17, 1489. — [4]) Döbner u. v. Miller, B. 16, 2469. Jacobsen u. Reimer, B. 16, 2603. — [5]) v. Miller u. Kinkelin, B. 19, 527.

aldehyd zusammentreten. In diesem Falle muss nun ein homologer Crotonaldehyd von der Formel $R_1.CH:\underset{\displaystyle R_2}{\underset{|}{C}}.CHO$ entstehen und zur Bildung eines solchen ist es offenbar nothwendig, dass das der Aldehydgruppe benachbarte Kohlenstoffatom zwei disponible Wasserstoffatome trägt. Die Condensation verläuft alsdann in folgendem Sinne:

$$R.CH_2.CHO + \underset{\displaystyle R}{\dot{C}}H_2.CHO = R.CH_2.CH:\underset{\displaystyle R}{\dot{C}}.CHO + H_2O.$$

Der so gebildete homologe Crotonaldehyd tritt alsdann mit Anilin zusammen:

$$C_6H_5\diagdown NH_2 + \begin{matrix} O.CH \\ \diagdown \\ C.R \\ \| \\ HC.CH_2R \end{matrix} = C_6H_4 \begin{matrix} CH \\ \diagup \quad \diagdown \\ C.R \\ \| \\ C.CH_2.R \\ \diagdown \quad \diagup \\ N \end{matrix} + H_2O + H_2.$$

Wie aus dieser Gleichung ersichtlich ist, bilden sich bei der in Rede stehenden Reaction α-β-disubstituirte Chinoline, und zwar ist die in α-Stellung befindliche Seitenkette stets um eine Methylengruppe reicher als die an dem β-Kohlenstoffatom haftende [1]). Es sind auf diese Weise die folgenden Chinolinderivate dargestellt worden:

Aus Salzsäure, Anilin und

Propionaldehyd . . . α-Aethyl-β-methylchinolin [2]),
Butyraldehyd . . . . α-Propyl-β-äthylchinolin [3]),
Isovaleraldehyd . . . α-Isobutyl-β-isopropylchinolin [4]),
Oenanthaldehyd . . . α-Hexyl-β-amylchinolin [5]).

Wendet man an Stelle des Anilins bei dieser Reaction Toluidine an, so entstehen Trialkylchinoline. So bildet sich aus p-Toluidin, Propionaldehyd und Salzsäure die Verbindung:

(Strukturformel: Chinolinring mit CH_3 am Benzolring, CH_3 und C_2H_5 am Pyridinring, N)

α-Aethyl-β-p-dimethylchinolin

Wird diese Base der Oxydation mit Chromsäure unterworfen, so findet eine Umwandlung der in β-Stellung befindlichen Methylgruppe in die Carboxylgruppe statt, und wenn man die so entstandene α-Aethyl-p-methyl-β-chinolincarbonsäure für sich erhitzt, so spaltet sie sich in Kohlensäure und α-Aethyl-p-methylchinolin [6]):

---

[1]) Döbner u. v. Miller, B. 17, 1712. Kahn, B. 18, 3372. — [2]) Kugler, B. 17, 1714. — [3]) Kahn, B. 17, 1718; 18, 3361. — [4]) Spady, B. 17, 1718; 18, 3373. — [5]) Döbner u. v. Miller, B. 17, 1719. — [6]) Harz, B. 18, 3384.

CH_3

C_2H_5 .

N

Complicirter gestaltet sich die Döbner-Miller'sche Reaction, wenn man an Stelle zweier Molekeln desselben Aldehyds je eine Molekel zweier verschiedener Aldehyde anwendet.

Man hat in diesem Falle zwei Möglichkeiten zu unterscheiden. Erstens: Nur einer der beiden Aldehyde enthält die Gruppe $.CH_2.CHO$; alsdann bilden sich zwei verschiedene Chinolinderivate. Indem einmal zwei Molekeln des Aldehyds $R_1.CH_2.CHO$ sich mit einander condensiren, entsteht der Körper $R_1.CH_2.CH:\underset{\dot{R}_1}{C}.CHO$ und aus diesem mit Anilin in der oben beschriebenen Weise das Chinolinderivat:

CH

$C.R_1$

$C.CH_2.R_1$.

N

Ausserdem aber kann eine Molekel des Aldehyds $R_1.CH_2.CHO$ mit einer Molekel des zweiten Aldehyds, welcher die Form $R_2.CHO$ haben mag, zu folgendem Körper zusammentreten: $R_2CH:\underset{\dot{R}_1}{C}.CHO$; und hieraus müsste sich bilden:

CH

$C.R_1$

$C.R_2$.

N

Zweitens: Beide Aldehyde enthalten die Gruppe $.CH_2.CHO$. Alsdann können je zwei Molekeln eines jeden Aldehydes für sich ein Chinolinderivat liefern, und ein drittes entsteht aus dem Condensationsproduct, welches die beiden Aldehyde mit einander zu bilden vermögen. Aus den beiden Aldehyden $R_1.CH_2.CHO$ und $R_2.CH_2.CHO$ können mithin folgende drei Chinolinderivate entstehen *):

---

*) Theoretisch wäre die Bildung von vier Dialkylchinolinen möglich, indem sich zu den drei obigen noch die Verbindung (CH, $C.R_1$, $C.CH_2.R_2$, N) gesellt. Es können nämlich durch Condensation der beiden Aldehyde zwei verschiedene Producte entstehen, von denen jedes ein anderes Chinolinderivat geben müsste,

$$\text{I: } C_9H_4N(CH)(C.R_1)(C.CH_2.R_1) \qquad \text{II: } (CH)(C.R_2)(C.CH_2.R_2) \qquad \text{III: } (CH)(C.R_2)(C.CH_2.R_1)$$

I. II. III.

So bildet sich aus Acetaldehyd, Propionaldehyd, Anilin und Salzsäure ($R_1 = H$, $R_2 = CH_3$):

I.	II.	III.
Chinaldin	α-Aethyl-β-methylchinolin	α-β-Dimethylchinolin[1]).

Als Erweiterung der Döbner-Miller'schen Synthese kann man ferner auch eine Reaction auffassen, welche von Beyer aufgefunden worden ist, und die in der Condensation von Anilin mit je einer Molekel eines Aldehyds und eines Ketons besteht. Das zu der Reaction verwendete Keton muss wiederum eine der Ketongruppe benachbarte Methylengruppe enthalten, damit die Möglichkeit zur Bildung eines Condensationsproductes in folgender Weise gegeben ist:

$$R_1.CHO + R_2.CH_2.CO.R_3 = \underset{\overset{\|}{CH.R_1}}{R_2.C.CO.R_3} + H_2O.$$

Dieser Körper tritt alsdann mit Anilin in Reaction:

$$C_6H_5\langle NH_2 + \begin{matrix} OCR_3 \\ C.R_2 \\ \| \\ HCR_1 \end{matrix} = C_6H_4\langle \begin{matrix} CR_3 \\ CR_2 \\ \| \\ CR_1 \\ N \end{matrix} + H_2O + H_2,$$

Es entstehen also nach der allgemeinsten Formel α-β-γ-Trialkyl- (resp. phenyl-)chinoline. In dem speciellen Fall, dass die Ketongruppe einerseits nur eine Methylgruppe trägt, d. h. wenn $R_2 = H$ ist, so bildet sich ein α-γ-disubstituirtes Chinolin. In dieser Weise entsteht aus Anilin, Acetaldehyd und Aceton α-γ-Dimethylchinolin nach folgender Gleichung:

---

es sind das die Körper $R_1.CH_2.CH : \underset{R_2}{C}.CHO$ und $R_2.CH_2.CH : \underset{R_1}{C}.CHO$; doch scheint die Reaction nur in einem Sinne zu verlaufen, und zwar so, dass sich stets nur die Methylengruppe des niederen Aldehyds mit der Aldehydgruppe des höheren vereinigt.

[1]) v. Miller, B. 20, 1908. Rohde, B. 20, 1911, 22, 267. v. Miller u. Kinkelin, B. 20, 1934.

$$C_6H_5\langle^{}_{NH_2} + \begin{matrix} OC.CH_3 \\ \diagdown CH_3 \\ OCH.CH_3 \end{matrix} = C_6H_4\langle \begin{matrix} C.CH_3 \\ CH \\ \| \\ C.CH_3 \\ N \end{matrix} + H_2O + H_2.$$

Aus Acetaldehyd und Acetophenon entsteht γ-Phenylchinaldin [1]).

Der Mechanismus der soeben beschriebenen Reaction bleibt ganz derselbe, wenn man an Stelle einer Molekel Aldehyd und einer Molekel eines Ketons zwei Molekeln des letzteren anwendet. Auch hier muss natürlich die Bedingung zur Bildung eines Condensationsproductes gegeben sein. Zwei Molekeln Aceton treten, wie bekannt, leicht zu Mesityloxyd zusammen:

$$2\,CH_3.CO.CH_3 = \underset{\dot{C}H_3}{CH_3.C}:CH.CO.CH_3 + H_2O.$$

Bringt man nun Mesityloxyd oder auch zwei Molekeln Aceton mit Anilin zur Reaction, so entsteht α-γ-Dimethylchinolin, nur wird in diesem Falle nicht Wasserstoff, sondern Methan abgespalten:

$$C_6H_5\langle^{}_{NH_2} + \begin{matrix} OC.CH_3 \\ \diagdown CH \\ \| \\ CH_3.CCH_3 \end{matrix} = C_6H_4\langle \begin{matrix} C.CH_3 \\ CH \\ \| \\ C.CH_3 \\ N \end{matrix} + H_2O + CH_4.$$

Diese Reaction ist von Engler und Riehm aufgefunden worden [2]).

Bei Besprechung der Monoalkylchinoline wurde eine Methode zur Darstellung von α-Alkylcinchoninsäuren erwähnt, welche in der Condensation je einer Molekel eines Aldehyds, der Brenztraubensäure und des Anilins besteht. Wird die Carboxylgruppe aus diesen Alkylcinchoninsäuren abgespalten, so entstehen Monoalkylchinoline. Wendet man bei dieser Reaction an Stelle des Anilins Toluidin an, so bilden sich disubstituirte Cinchoninsäuren, welche durch Abspaltung von Kohlensäure in Dialkyl- resp. Alkylphenylchinoline übergehen. So entsteht aus o-Toluidin, Brenztraubensäure und Benzaldehyd α-Phenyl-o-methylcinchoninsäure und daraus α-Phenyl-o-methylchinolin; p-Toluidin liefert α-Phenyl-p-methylchinolin [3]).

Es ist wiederholt darauf hingewiesen worden, dass bei der Döbner-Miller'schen Synthese zwei Atome Wasserstoff spontan aus dem zu erwartenden Reactionsproduct austreten, und dasselbe findet auch noch bei der Methode statt, welche Beyer anwendet. Man konnte demnach annehmen, dass, wenn man zu diesen Synthesen Ausgangsmaterialien nähme, welche sich von den bisher angewandten durch ein Minus von zwei Atomen

---

[1]) Beyer, J. **31**, 47; **32**, 125; **33**, 393. — [2]) Engler u. Riehm, B. **18**, 2245, 3296. Riehm, A. **238**, 1. — [3]) Döbner u. Gieseke, A. **242**, 294.

Wasserstoff unterscheiden, die Reaction dadurch zu einer glatteren werden würde. Diese Möglichkeit war nun bei der Beyer'schen Methode gegeben. Nimmt man nämlich an, dass z. B. Acetaldehyd und Aceton zunächst ein aldolartiges Condensationsproduct von der Formel $CH_3.CHOH.CH_2.CO.CH_3$ bilden, so ist das gesuchte, um zwei Wasserstoffatome ärmere Product das bekannte Acetylaceton: $CH_3.CO.CH_2.CO.CH_3$. Es hat sich nun in der That gezeigt, dass Körper von analoger Constitution wie das Acetylaceton, d. h. β-Diketone, mit Anilin leicht zu α-γ-disubstituirten Chinolinen zusammenzutreten vermögen, wobei als Zwischenproduct ein Monoanilid des betreffenden Diketons entsteht[1]). Die Reaction verläuft also z. B. beim Benzoylaceton in folgenden zwei Phasen:

$$\text{I.}\quad C_6H_5{<}NH_2 \;+\; \begin{matrix}OC.C_6H_5\\ CH_2\\ OC.CH_3\end{matrix} \;=\; C_6H_5{-}N{=}\begin{matrix}OCC_6H_5\\ CH_2\\ C.CH_3\end{matrix} \;+\; H_2O.$$

$$\text{II.}\quad C_6H_5{-}N{=}\begin{matrix}OC.C_6H_5\\ CH_2\\ C.CH_3\end{matrix} \;=\; C_6H_4\begin{matrix}C.C_6H_5\\ CH\\ C.CH_3\\ N\end{matrix} \;+\; H_2O.$$

γ-Phenylchinaldin

Dibenzoylmethan, $C_6H_5.CO.CH_2.CO.C_6H_5$, bildet in derselben Weise α-γ-Diphenylchinolin.

5. Auch die Friedländer'sche Synthese des Chinolins lässt eine ähnliche, wenn auch nicht so ausgedehnte Verallgemeinerung zu, wie die Döbner-Miller'sche Reaction. Wendet man an Stelle des o-Amidobenzaldehyds ein demselben entsprechendes Keton, z. B. o-Amidobenzophenon, an und ersetzt man gleichzeitig den Acetaldehyd durch Aceton, so verläuft, wie Geigy und Königs[2]) fanden, die Reaction gemäss folgender Gleichung:

$$C_6H_4\begin{matrix}CO.C_6H_5\\ NH_2\end{matrix} \;+\; \begin{matrix}CH_3\\ CO.CH_3\end{matrix} \;=\; C_6H_4\begin{matrix}C.C_6H_5\\ CH\\ C.CH_3\\ N\end{matrix} \;+\; 2H_2O.$$

Es bildet sich also γ-Phenylchinaldin.

Die Carbonylgruppe des o-Amidobenzophenons wirkt jedoch bei dieser Reaction sehr träge ein, was man daraus ersieht, dass sie über-

[1]) Beyer, B. 20, 1767. Combes, C. 106, 142. — [2]) Geigy u. Königs, B. 18, 2405.

haupt nicht an der Reaction theilnimmt, sobald die Möglichkeit vorhanden ist, dass die Condensation auch ohne ihre Betheiligung in anderem Sinne zu Stande kommen kann. Condensirt man z. B. o-Amidobenzophenon mit Acetaldehyd, so bleibt die Benzoylgruppe des ersteren unthätig und die Reaction verläuft in analoger Weise, als ob man an Stelle des o-Amidobenzophenons Anilin angewandt hätte, d. h. es bildet sich ganz in der Art der Döbner-Miller'schen Methode o-Benzoylchinaldin:

$$C_6H_5.CO.C_6H_4 \begin{matrix} \\ \diagdown NH_2 \end{matrix} + \begin{matrix} OCH \\ \diagdown CH_3 \\ OCH.CH_3 \end{matrix}$$

$$= C_6H_5CO.C_6H_3 \begin{matrix} CH \\ \diagup \diagdown\!\!\diagdown CH \\ | \\ \diagdown \diagup\!\!\diagup C.CH_3 \\ N \end{matrix} + 2H_2O + H_2.$$

Leichter als die Carbonylgruppe des o-Amidobenzophenons ist, wie O. Fischer [1]) gezeigt hat, diejenige des o-Amidoacetophenons zur Condensation mit Aldehyden und mehr noch mit Ketonen befähigt. o-Amidoacetophenon, in wässeriger Lösung mit Aceton und Natronlauge behandelt, liefert α-γ-Dimethylchinolin, während es mit Acetophenon α-Phenyl-γ-methylchinolin bildet. Letzteres entsteht nach folgender Gleichung:

$$C_6H_4 \begin{matrix} \diagup CO.CH_3 \\ \\ \diagdown NH_2 \end{matrix} + \begin{matrix} CH_3 \\ | \\ CO.C_6H_5 \end{matrix} = C_6H_4 \begin{matrix} C.CH_3 \\ \diagup \diagdown\!\!\diagdown CH \\ | \\ \diagdown \diagup\!\!\diagup C.C_6H_5 \\ N \end{matrix} + 2H_2O.$$

Wendet man an Stelle des Acetophenons o-Amido-acetophenon an, d. h. condensirt man zwei Molekeln o-Amidoacetophenon mit einander, so erhält man α-(Amidophenyl-)γ-methylchinolin [2]):

$$C_6H_4 \begin{matrix} \diagup CO.CH_3 \\ \\ \diagdown NH_2 \end{matrix} + \begin{matrix} CH_3 \\ | \\ CO.C_6H_4NH_2 \end{matrix} = C_6H_4 \begin{matrix} C.CH_3 \\ \diagup \diagdown\!\!\diagdown CH \\ | \\ \diagdown \diagup\!\!\diagup C.C_6H_4NH_2 \\ N \end{matrix} + 2H_2O.$$

Nach der Constitution des Ausgangsproductes sollte man erwarten, dass in dem erhaltenen Körper die Amidogruppe sich zum α-Kohlenstoffatom des Chinolinkerns in o-Stellung in dem Benzolringe befände, dass also der Substanz die Formel

---

[1]) O. Fischer, B. 19, 1037. — [2]) O. Fischer u. Rudolph, B. 15, 1500. Besthorn u. O. Fischer, B. 16, 68. O. Fischer u. Täuber, B. 17, 2925.

CH_3 N NH_2

zukäme, das ist jedoch nicht der Fall, sondern es findet eine Wanderung der Amidogruppe statt und man erhält das α-(p-Amidophenyl-)γ-methylchinolin:

CH_3 N NH_2

Dieser Körper, welcher seiner färbenden Eigenschaften wegen Flavanilin genannt worden ist, bildet sich, wie zu erwarten war, leichter und glatter aus einem äquimolecularen Gemenge von o- und p-Amidoacetophenon [1]).

Die ursprüngliche Darstellungsweise des Flavanilins besteht im Erhitzen von Acetanilid mit Chlorzink. Die Reaction lässt sich auf die vorige zurückführen, wenn man annimmt, dass bei der hohen Reactionstemperatur, welche man anwenden muss, eine Umlagerung des Acetanilids in o- resp. p-Amidoacetophenon statthat, wie folgende Gleichung zeigt [2]):

$$C_6H_5NH.CO.CH_3 = C_6H_4\begin{cases}CO.CH_3\\NH_2\end{cases}.$$

6. Unter den oben aufgezählten Reactionen, auf welche sich die Synthesen dialkylirter Chinoline zurückführen lassen, ist auch die Knorr'sche Methode genannt; dieselbe führt jedoch nur indirect zu den in Rede stehenden Substanzen, und zwar auf folgende Weise: Die Condensation des Acetessigesters mit Anilin liefert γ-Methylcarbostyril, aus Acetessigester und den drei Toluidinen entstehen in ganz analoger Weise, indem sich zunächst die Acetessigsäuretoluide bilden, methylirte γ-Methylcarbostyrile. Werden diese Körper der Destillation über rothglühenden Zinkstaub unterworfen, so gehen sie unter Elimination der Hydroxylgruppe in Dimethylchinoline über [3]).

---

[1]) O. Fischer, B. 19, 1038. — [2]) O. Fischer u. Rudolph, B. 15, 1550. Besthorn u. O. Fischer, B. 16, 72. — [3]) Knorr, A. 245, 366, 369, 371.

Eine andere Erweiterung dieser Methode, welche in der Anwendung alkylirter Acetessigester besteht, liefert β-γ-Dialkylcarbostyrile. Aus dem Methylacetessigester, $CH_3.CO.CH(CH_3)CO_2C_2H_5$, und Anilin bildet sich β-γ-Dimethylcarbostyril, und dieses geht, über Zinkstaub destillirt, in β-γ-Dimethylchinolin über [1]).

Endlich ist ein Dimethylchinolin von unbekannter Constitution im Rohchinaldin aufgefunden und daraus isolirt worden [2]).

Wie aus dieser Beschreibung der Methoden, welche zur Gewinnung von durch Kohlenwasserstoffreste zweifach substituirten Chinolinen führen, hervorgeht, kann man mittelst derselben an verschiedenen Stellen des Chinolinkerns substituirte Körper erhalten. Nach der Constitution der entstehenden Producte geordnet, ergiebt sich die folgende Zusammenstellung dieser synthetischen Methoden. Man erhält:

α-β-Disubstitutionsproducte

aus Anilin und zwei Molekeln eines kohlenstoffreicheren Aldehyds oder einem Gemisch zweier Aldehyde (Döbner und v. Miller).

α-γ-Disubstitutionsproducte

aus Anilin, Aldehyd und Keton (Beyer), Anilin und zwei Molekeln Keton (Engler u. Riehm), o-Amidoacetophenon und Ketonen (Geigy und Königs, O. Fischer).

β-γ-Disubstitutionsproducte

aus β-γ-substituirten Carbostyrilen (Knorr).

In α-Stellung und im Benzolkern disubstituirte Chinoline aus Toluidinen und Acetaldehyd (Döbner u. v. Miller).

In β-Stellung und im Benzolkern disubstituirte Chinoline sind nicht bekannt. Sie könnten z. B. aus den gleichzeitig im Benzolkern und in der Seitenkette substituirten Hydrozimmtsäuren mittelst der Hydrocarbostyrile entstehen.

In γ-Stellung und im Benzolkern disubstituirte Chinoline aus im Benzolkern substituirten γ-Methylcarbostyrilen (Knorr).

Im Benzolkern zweifach substituirte Chinoline aus den im Benzolkern zweifach alkylirten Anilinen nach Skraup.

Dimethylchinoline, $C_9H_5N(CH_3)_2$.

α-β-Dimethylchinolin bildet rhombische Krystalle, schmilzt bei 66°, siedet bei 261°. Das Chromat schmilzt bei 185°, das Hydrochlorat enthält 2 Mol. Krystallwasser, das Sulfat krystallisirt mit 1 Mol. Wasser in concentrischen Nadeln, schmilzt bei 235°. Das Platindoppelsalz enthält 2 Mol. Krystallwasser und bildet lange, orangegelbe Nadeln. Das Pikrat schmilzt bei

[1]) Knorr, A. 245, 362. — [2]) Einhorn, B. 18, 3145.

225⁰. Das Jodmethylat bildet gelbe, sichelförmig gekrümmte Nadelbüschel mit ½ Mol. Wasser vom Schmelzpunkt 218⁰. Mit Benzil vereinigt sich das α-β-Dimethylchinolin zu der Verbindung

```
            CH
      /\  /\\
     |  ||  C.CH3
     |  ||  |
      \/  \//C.CH : C.C6H5,
           N        |
                    CO.C6H5
```

welche bei 176⁰ schmilzt. Ihre Salzlösungen zeigen grüne Fluorescenz. Beim Erhitzen auf 180⁰ geht die Base in ein Polymeres vom Schmelzpunkt 240⁰ über.

α-γ-Dimethylchinolin bildet eine schwach gelb gefärbte, dünnflüssige, stark lichtbrechende Flüssigkeit vom Siedepunkt 264 bis 265⁰. Die Salze schmecken intensiv bitter. Das primäre Sulfat krystallisirt in concentrischen Nadeln vom Schmelzpunkt 225 bis 228⁰; das salzsaure Salz krystallisirt in Nadeln und ist sublimirbar. Das Pikrat schmilzt bei 190⁰, das Bichromat bei 172⁰. Das Jodmethylat schmilzt bei 225 bis 226⁰, das Jodäthylat bei 214⁰. Mit Phtalsäureanhydrid und Chlorzink entsteht ein Phtalon, welches in gelbrothen Nadeln krystallisirt und bei 237 bis 238⁰ schmilzt.

β-γ-Dimethylchinolin bildet eine schneeweisse Krystallmasse vom Schmelzpunkt 65⁰, siedet unter 737 mm Druck bei 290⁰. Das Pikrat schmilzt bei 205⁰, das Golddoppelsalz bei 177⁰, das Silbernitratdoppelsalz bei 180⁰. Das Jodmethylat krystallisirt in schwach gelben Nadeldrusen vom Schmelzpunkt 190 bis 191⁰.

α-o-Dimethylchinolin, o-Methylchinaldin, siedet bei 252⁰, ist farblos und riecht chinaldinartig.

α-m-Dimethylchinolin, m-Methylchinaldin, bildet farblose Nadeln vom Schmelzpunkt 61⁰, siedet bei 264 bis 265⁰.

α-p-Dimethylchinolin, p-Methylchinaldin, krystallisirt in grossen, farblosen, bei 60⁰ schmelzenden Prismen, siedet bei 266 bis 267⁰, besitzt Anisgeruch; die Krystalle sind rhombisch.

γ-o-Dimethylchinolin, o-Methyllepidin, stellt ein hellgelbes, lichtempfindliches Oel dar, siedet unter 751 mm Druck bei 273 bis 274⁰. Das Platindoppelsalz schmilzt bei 220⁰, das Golddoppelsalz bei 181⁰.

γ-m-Dimethylchinolin, m-Methyllepidin, bildet ein rothes Oel vom Siedepunkt 283⁰. Das Platindoppelsalz schmilzt bei 227⁰ und krystallisirt mit 2 Mol. Wasser.

γ-p-Dimethylchinolin, p-Methyllepidin, stellt ein farbloses Oel von chinolinähnlichem Geruch dar, siedet unter 754 mm Druck bei 280⁰. Das Platindoppelsalz krystallisirt mit 2 Mol. Wasser und zersetzt sich bei 231⁰. Das Pikrat zersetzt sich bei 230⁰.

o-p-Dimethylchinolin ist eine farblose, lichtbrechende Flüssigkeit vom Siedepunkt 268 bis 269⁰. Es bildet eine Sulfosäure vom Schmelzpunkt 165 bis 166⁰.

o-ana-Dimethylchinolin siedet bei 264,5 bis 265,5⁰.

m-p- oder p-ana-Dimethylchinolin siedet bei 273 bis 274⁰. Das Platindoppelsalz enthält 1 Mol. Krystallwasser. Es bildet eine Sulfosäure vom Schmelzpunkt 265 bis 266⁰.

?-Dimethylchinolin (aus Isobutylaldehyd, Methylal und Anilin) krystallisirt in klinorhombischen Prismen vom Schmelzpunkt 64 bis 65⁰, siedet bei 267⁰. Das Platindoppelsalz enthält 2 Mol. Krystallwasser und schmilzt bei 268⁰. Das Pikrat schmilzt bei 220⁰.

?-Dimethylchinolin (neben dem vorigen entstehend) ist flüssig, nicht rein erhalten worden, siedet zwischen 278 bis 283⁰.

?-Dimethylchinolin (aus Xylidinacroleïn) ist ein farbloses Oel, das bei 270° siedet, es besitzt einen unangenehmen Geruch und bitteren Geschmack.

?-Dimethylchinolin (aus Rohchinaldin isolirt) siedet bei 245°. Das Platindoppelsalz krystallisirt in Nadeln vom Schmelzpunkt 238°.

Methyläthylchinoline, $C_9H_5N.CH_3.C_2H_5$.

β-Methyl-α-äthylchinolin krystallisirt in grossen, monoklinen Prismen vom Schmelzpunkt 56°, siedet unter 711 mm Druck bei 268 bis 269°. Das Jodmethylat krystallisirt in citronengelben Nadeln vom Schmelzpunkt 196°.

p-Methyl-α-äthylchinolin bildet glatte, schneeweisse Nadeln, schmilzt bei 59 bis 60°, siedet bei 270°. Das Pikrat schmilzt bei 244 bis 245°.

Diäthylchinolin, $C_9H_5N(C_2H_5)_2$.

?-Diäthylchinolin bildet eine farblose, chinolinartig riechende Flüssigkeit vom Siedepunkt 282,8 bis 284,8°. Das Platindoppelsalz krystallisirt in orangerothen Nadeln vom Schmelzpunkt 217°. Das Quecksilberdoppelsalz bildet feine, sammetweiche Krystalle, die bei 116° schmelzen.

Aethylpropylchinoline, $C_9H_5N.C_2H_5.C_3H_7$.

β-Aethyl-α-propylchinolin ist flüssig, es siedet unter 720 mm Druck bei 291°; das salzsaure und salpetersaure Salz enthalten 1 Mol. Krystallwasser; das Pikrat bildet gelbe Nadeln oder glitzernde Blättchen vom Schmelzpunkt 163°. Das Jodmethylat, $C_{14}H_{17}N.CH_3J + H_2O$, krystallisirt in gelben Nadeln, die bei 172° schmelzen.

?-Aethyl-?-isopropylchinolin bildet weisse Krystallnadeln vom Schmelzpunkt 54°, siedet bei 294°; das Platindoppelsalz krystallisirt in rothen, bei 230° schmelzenden Prismen; das Pikrat bildet grosse Blätter vom Schmelzpunkt 225°.

Propylbutylchinolin, $C_9H_5N.C_3H_7.C_4H_9$.

β-Isopropyl-α-isobutylchinolin ist selbst bei —15° flüssig, besitzt Chinaldingeruch, siedet bei 295 bis 296° unter 709 mm Druck; das salzsaure und salpetersaure Salz krystallisiren mit 1 Mol. Wasser. Das Jodmethylat enthält 1 Mol. Wasser und schmilzt bei 180°.

Amylhexylchinolin, $C_9H_5N.C_5H_{11}.C_6H_{13}$.

β-Amyl-α-hexylchinolin ist ein zwischen 320 und 360° siedendes Oel, das in einer Kältemischung nicht erstarrt. Das Pikrat bildet gelbe Nadeln, das Platindoppelsalz grosse gelbe Blätter.

Methylphenylchinoline, $C_9H_5N.CH_3.C_6H_5$.

α-Methyl-γ-phenylchinolin, γ-Phenylchinaldin, bildet farblose Krystalle vom Schmelzpunkt 98 bis 99°. Die Lösungen der Salze fluoresciren blau. Mit Phtalsäureanhydrid und Chlorzink behandelt, liefert es ein Phtalon, das in goldgelben Nädelchen vom Schmelzpunkt 270° krystallisirt.

β-Methyl-α-phenylchinolin, krystallisirt in concentrisch verwachsenen, farblosen, rhombischen Prismen vom Schmelzpunkt 52 bis 53°. Das Platindoppelsalz bildet rothgelbe Blättchen, das Pikrat gelbe Blätter vom Schmelzpunkt 202°, das Chromat rothe Prismen. β-Methyl-α-(m-nitrophenyl)chinolin krystallisirt in kleinen Blättchen vom Schmelzpunkt 145°, das Platindoppelsalz bildet lange Nadeln, die 2 Mol. Wasser enthalten. β-Methyl-α-(m-amidophenyl)chinolin bildet Prismen vom Schmelzpunkt 115°, das Hydrochlorat und das Platindoppelsalz enthalten 2 Mol. Krystallwasser.

γ-Methyl-α-phenylchinolin, Flavolin, krystallisirt in weissen, dicken, würfelähnlichen Tafeln vom Schmelzpunkt 64 bis 65°. Flavolin ist die Stammsubstanz des Flavanilins oder γ-Methyl-α-(p-amidophenyl)-chinolins, welches aus ersterem durch Nitriren und Reduction des Nitroproductes erhalten werden kann. Dasselbe bildet grosse, farblose Krystalle, seine Salze stellen gelbe Farbstoffe dar. Von den in der Amidogruppe alkylirten Flavanilinen ist das Aethylflavanilin und das Phenylflavanilin bekannt. Durch Diazotiren und Kochen mit Wasser entsteht daraus das entsprechende Phenol, das Flavenol oder γ-Methyl-α-(p-oxyphenyl)-chinolin; dasselbe krystallisirt in glänzenden Blättchen vom Schmelzpunkt 238°; das Acetylderivat bildet lange Nadeln und schmilzt bei 128°. Bei Anwendung der Skraup'schen Reaction auf Flavanilin entsteht Flavochinolin oder Methyldichinolyl.

o-Methyl-α-phenylchinolin krystallisirt in Blättchen vom Schmelzpunkt 49 bis 50°. Das Platindoppelsalz bildet ziegelrothe Nadeln.

p-Methyl-α-phenylchinolin krystallisirt in gelblichen Nadeln, die bei 68° schmelzen. Das Platindoppelsalz bildet goldgelbe Nadeln.

Diphenylchinolin, $C_9H_5N(C_6H_5)_2$.

α-γ-Diphenylchinolin bildet eine weisse Krystallmasse vom Schmelzpunkt 112°, die ätherische Lösung fluorescirt blau, seine Salze mit Mineralsäuren werden schon durch Wasser zersetzt. Das Platindoppelsalz krystallisirt mit 2 Mol. Wasser.

Aldehyd- und Ketonderivate des Chinaldins und Carbostyrils.

Es sind einige Substanzen dargestellt worden, welche sich vom Chinaldin durch Ersatz eines Wasserstoffatoms des Benzolkerns durch ein Säureradical ableiten. Je nachdem dieses Säureradical das der Ameisensäure oder der Benzoësäure ist, entstehen die Körper:

$HCO.C_{10}H_8N$, Formylchinaldin oder Chinaldinaldehyd.

$C_6H_5.CO.C_{10}H_8N$, Benzoylchinaldin oder Phenylchinaldylketon.

Diese Verbindungen bilden sich nach der Döbner-Miller'schen Methode, wenn man auf substituirte Aniline Paraldehyd und Salzsäure einwirken lässt. o-Amidobenzophenon oder o-Benzoylanilin liefert in dieser Weise o-Phenylchinaldylketon [1]):

NH_2, CO, C_6H_5 giebt CH_3, CO, N, C_6H_5

Aus p-Amidobenzophenon entsteht p-Phenylchinaldylketon [2]).

---

[1]) Geigy u. Königs, B. 18, 2406. — [2]) Hinz, A. 242, 321.

Der p-Chinaldinaldehyd ist auf einem Umwege aus p-Amidozimmtsäure, Aldehyd und Salzsäure dargestellt worden. Man erhält aus diesen Substanzen zunächst p-Chinaldinacrylsäure:

$HO_2C.CH:CH$ — CH_3 — N

Diese Säure liefert bei der Oxydation mit Kaliumpermanganat in alkalischer Lösung den Aldehyd:

HOC — CH_3 — N

Der p-Chinaldinaldehyd vermag ebenso wie andere Aldehyde mit Chinaldin unter Wasseraustritt in Reaction zu treten und man erhält so eine Verbindung von folgender Constitution[1]):

N — $CH:CH$ — CH_3 — N

α-Chinolyl-p-chinaldyläthylen

Ganz analoge Chinolinderivate lassen sich aus m-Amidozimmtsäure, Paraldehyd und Salzsäure erhalten. Es bilden sich hierbei zunächst zwei isomere Acrylsäuren des Chinaldins, welche die m- und die ana-Verbindung darstellen und die ganz dieselben Umwandlungsproducte geben, wie sie bei der p-Chinaldinacrylsäure beschrieben worden sind. Die als Hauptproduct entstehende und genauer untersuchte Säure ist im Folgenden als ana-Verbindung beschrieben worden[2]).

p-Chinaldinaldehyd, $C_9H_5N . CH_3 . CHO$, bildet gelblich gefärbte Blätter vom Schmelzpunkt 106°. Er löst sich in Säuren. Das Platindoppelsalz enthält 2 Mol. Krystallwasser. Das Phenylhydrazon schmilzt bei 160°. p-Chinaldinacrylsäure krystallisirt in kleinen, concentrisch verwachsenen Nädelchen, die sich zwischen 240 bis 250° zersetzen. Das salzsaure und das salpetersaure Salz krystallisirt mit 1 Mol. Wasser, das Platindoppelsalz enthält 2 Mol. Krystallwasser. *α*-Chinolyl-p-chinaldyläthylen bildet canariengelbe Flocken, die oberhalb 300° schmelzen.

ana-Chinaldinaldehyd, $C_9H_5N.CH_3.CHO$, bildet mikroskopisch feine, verfilzte Haare vom Schmelzpunkt 73°, schmeckt scharf und reizt die Schleimhäute. Er enthält Krystallwasser, getrocknet hat er den Schmelzpunkt 61°. Das Pikrat schmilzt bei 182°, das Platindoppelsalz bildet trikline, bei

---

[1]) v. Miller u. Kinkelin, B. 18, 3234. — [2]) Eckhardt, B. 22, 271.

211° schmelzende Krystalle; das Phenylhydrazon ist nur in seinen Salzen bekannt. α-Chinolyl-ana-chinaldyläthylen schmilzt bei 69°. ana-Chinaldinacrylsäure krystallisirt in kleinen gelblichen Prismen vom Schmelzpunkt 246°. (Die isomere Säure schmilzt bei 204° resp. 184°). Das Platindoppelsalz enthält 2 Mol. Krystallwasser, das Pikrat schmilzt bei 150 bis 152°. Mit Chloral condensirt sich die Säure in derselben Weise wie Chinaldin selbst zu einem Trichlorproduct vom Schmelzpunkt 201°, aus welchem durch Alkalien die α-ana-Chinolindiacrylsäure als über 300° schmelzender Körper erhalten wird.

o-Phenylchinaldylketon, $C_9H_5N.CH_3.COC_6H_5$, bildet farblose, lockere, verfilzte Nadeln vom Schmelzpunkt 107 bis 108°.

p-Phenylchinaldylketon krystallisirt in Blättern oder Nadeln vom Schmelzpunkt 67 bis 68°. Das Jodmethylat stellt dunkelgrüne, bei 220° schmelzende Nadeln dar.

Vom Carbostyril leiten sich die beiden folgenden Ketone ab:

$C_9H_5NOH.CO.CH_3$, α-Oxychinolylmethylketon,
$C_9H_5NOH.CO.C_6H_5$, α-Oxychinolylphenylketon.

Diese Verbindungen entstehen auf folgende Weise: Lässt man Acetessigester in alkalischer Lösung in der Kälte auf o-Amidobenzaldehyd einwirken, so bildet sich ganz analog der Synthese des Chinolins aus o-Amidobenzaldehyd und Acetaldehyd der Aethyläther der α-Methyl-β-chinolincarbonsäure:

$$C_6H_4\langle{}^{CHO}_{NH_2} + \begin{matrix} CH_2.CO_2C_2H_5 \\ | \\ CO.CH_3 \end{matrix} = C_6H_4\langle{}^{CH \searrow C.CO_2C_2H_5}_{N \nearrow C.CH_3} + 2H_2O.$$

Anders dagegen verläuft die Reaction, wenn man die Ingredientien ohne Lösungsmittel mit einander auf 160° erhitzt. Es findet dann der durch folgende Gleichung veranschaulichte Vorgang statt:

$$C_6H_4\langle{}^{CHO}_{NH_2} + \begin{matrix} CH_2.CO.CH_3 \\ | \\ OCOC_2H_5 \end{matrix} = C_6H_4\langle{}^{CH \searrow C.CO.CH_3}_{N \nearrow COH} + H_2O + C_2H_5OH.$$

Es bildet sich also α-Oxychinolyl-β-methylketon. Aus o-Amidobenzaldehyd und Benzoylessigäther entsteht in ganz derselben Weise α-Oxychinolyl-β-phenylketon[1]). Diese Reaction lässt sich der Bildung der β-Carbostyrilcarbonsäure aus o-Amidobenzaldehyd und Malonsäure vollkommen an die Seite stellen (vergl. S. 100).

α-Oxychinolyl-β-methylketon, $C_9H_5N.OH.CO.CH_3$, bildet kleine, weisse Nadeln vom Schmelzpunkt 232°; es löst sich in Aetzalkalien und wird durch Kohlensäure wieder gefällt.

α-Oxychinolyl-β-phenylketon, $C_9H_5N.OH.CO.C_6H_5$, ist der vorigen Verbindung sehr ähnlich. Der Schmelzpunkt liegt über 270°.

---

1) Friedländer u. Göhring, B. 16, 1836.

Monosubstituirte Chinolincarbonsäuren.

Sulfurirte Chinolincarbonsäuren.

Diejenigen Chinolinderivate, welche gleichzeitig die Carboxylgruppe und die Sulfogruppe enthalten, stellen starke, zweibasische Säuren dar. Beim Schmelzen mit Aetzkali gehen sie in Oxychinolincarbonsäuren über.

Es sind nur zwei in diese Körperclasse gehörige Verbindungen bekannt; dieselben entstehen aus Cinchoninsäure und sind als α- und β-Sulfocinchoninsäure bezeichnet worden. Wendet man bei der Sulfurirung der Cinchoninsäure gewöhnliche Schwefelsäure und Phosphorsäureanhydrid an, so bilden sich beide Säuren neben einander [1]. Durch Erhitzen mit rauchender Schwefelsäure und Phosphorsäureanhydrid geht die α-Säure in die β-Säure über [2], daher erhält man beim Sulfuriren der Cinchoninsäure mit rauchender Schwefelsäure nur die β-Säure.

?-Sulfo-γ-chinolincarbonsäure, α-Sulfocinchoninsäure, $C_9H_5N.SO_3H.CO_2H + H_2O$, bildet grosse, trikline Krystalle; sie schmeckt intensiv bitter.

?-Sulfo-γ-chinolincarbonsäure, β-Sulfocinchoninsäure, $C_9H_5N.SO_3H.CO_2H + 2H_2O$, krystallisirt in feinen Nadeln; schmeckt gleichfalls bitter.

Oxychinolincarbonsäuren.

Die Oxychinolincarbonsäuren besitzen gleichzeitig den Charakter von Phenolen und von Säuren. Sie bilden daher gleich den Phenolcarbonsäuren der Benzolreihe zwei Reihen von Salzen, indem sowohl der Wasserstoff der Carboxylgruppe als auch der der Hydroxylgruppe durch Metalle vertreten werden kann. Beim Erhitzen für sich oder mit Kalk spalten die Oxychinolincarbonsäuren Kohlensäure ab und gehen in Oxychinoline über.

Zwei Oxychinolincarbonsäuren bilden sich als Zersetzungsproducte von Chinaalkaloïden: die Oxycinchoninsäure, welche aus Cinchonin oder Cinchoninsäure in der Kalischmelze entsteht und die α-Oxy-γ-chinolincarbonsäure darstellt [3], und die Xanthochinsäure, deren in der Hydroxylgruppe methylirtes Derivat sich aus Chinin oder Chinidin bei der Oxydation dieser Basen mit Chromsäure und Schwefelsäure bildet, und welches daher den Namen Chininsäure führt [4].

Die Chininsäure ist p-Methoxycinchoninsäure. Da sie unter denselben Umständen aus Chinin entsteht, wie die Cinchoninsäure aus Cinchonin, so kann man daraus schliessen, dass das Chinin in p-Stellung methoxylirtes Cinchonin ist.

Eine dritte Oxychinolincarbonsäure ist die Kynurensäure, welche

---

[1] Weidel u. Cobenzl, M. 1, 844. Weidel, M. 2, 565. — [2] Weidel, M. 1, 571. — [3] Königs, B. 12, 99. Königs u. Körner, B. 16, 2152. — [4] Skraup, M. 2, 589 bis 601; B. 12, 1106.

von Liebig im Hundeharn aufgefunden wurde. Sie enthält die Carboxylgruppe an der α-Stelle, die Hydroxylgruppe befindet sich gleichfalls im Pyridinkern und muss mithin die β- oder γ-Stellung einnehmen [1]).

Von synthetischen Methoden, welche zur Bildung von Oxychinolincarbonsäuren führen, sind die folgenden zu erwähnen:

Erstens die Einwirkung schmelzenden Kalis auf die Sulfocinchoninsäuren, wobei die sogenannte α- und β-Oxycinchoninsäure entsteht [2]).

Zweitens bilden sich die in Rede stehenden Verbindungen bei der Einwirkung von Tetrachlorkohlenstoff und Alkali auf die Natriumsalze der im Benzolkern hydroxylirten Chinoline. Diese Reaction ist ganz analog der Bildung von Oxycarbonsäuren der Benzolreihe aus Natriumphenolaten. Die Carboxylgruppe tritt in den Benzolkern der Oxychinoline ein [3]).

Ganz in derselben Weise, wie man Salicylsäure aus Phenol gewinnt, kann man auch die im Benzolkern hydroxylirten Chinoline in der Weise in Oxycarbonsäuren überführen, dass man ihre Natriumverbindungen mit flüssiger Kohlensäure im Autoclaven erhitzt. Auch hier tritt die Carboxylgruppe in den Benzolkern ein [4]).

Die in der Benzolreihe gleichfalls mit Erfolg anwendbare Methode der Einwirkung von Chlorameisensäureäther auf Phenole führt in der Chinolinreihe nur zur Bildung von Kohlensäureestern der Formel:

$$CO\langle{OC_2H_5 \atop OC_9H_6N},$$

welche sich nicht in die isomeren Oxycarbonsäureäther umlagern [5]).

Ausser diesen im Benzolkern hydroxylirten und carboxylirten Chinolinen ist nur noch eine Oxysäure des Chinolins, nämlich die α-Oxychinolin-β-carbonsäure, auf synthetischem Wege erhalten worden. Dieselbe entsteht aus o-Amidobenzaldehyd und Malonsäure bei 120°. Die Reaction steht der Friedländer'schen Chinolinsynthese nahe und verläuft gemäss der folgenden Gleichung [6]):

$$C_6H_4\langle{CHO \atop NH_2} + {CH_2.CO_2H \atop | \atop OCOH} = C_6H_4\langle{CH=C.CO_2H \atop N=COH} + 2H_2O.$$

Oxychinolincarbonsäuren, $C_9H_5N . OH . CO_2H$.

α-Oxy-β-chinolincarbonsäure, Carbostyril-β-carbonsäure, krystallisirt in breiten Nadeln oder langen Spiessen, schmilzt oberhalb 320°.

---

1) Liebig, A. **86**, 125; **108**, 354. Schmiedeberg u. Schultzen, A. **164**, 155. Kretschy, M. **2**, 58; **4**, 156; **5**, 16. — 2) Weidel u. Cobenzl. M. **1**, 855. Weidel, M. **2**, 565. — 3) Lippmann u. Fleissner, B. **19**, 2467, M. **8**, 311. — 4) Schmitt u. Engelmann, B. **20**, 1217, 2690. Schmitt u. Altschul, B. **20**, 2695. — 5) Lippmann, M. **8**, 439. — 6) Friedländer u. Göhring, B. **17**, 459.

Das Silbersalz liefert beim Erhitzen im Kohlensäurestrome Carbostyril. α-Aethoxy-β-chinolincarbonsäure (aus der α-Chlorchinolincarbonsäure mit alkoholischem Kali) bildet weisse Nädelchen vom Schmelzpunkt 133°.

α-Oxy-γ-chinolincarbonsäure, α-Oxycinchoninsäure, bildet weisse, kurze, sternförmig gruppirte oder lange, feine, verfilzte, seideglänzende Nadeln; das Silbersalz liefert beim Erhitzen Carbostyril. α-Aethoxy-γ-chinolincarbonsäure krystallisirt in haarförmigen Nadeln vom Schmelzpunkt 145 bis 146°. Bei höherem Erhitzen lagert sie sich in α-Oxychinolincarbonsäureäther um; derselbe bildet nadelförmige Krystalle vom Schmelzpunkt 206 bis 207°. Der Diäthyläther schmilzt bei 86°.

p-Oxy-γ-chinolincarbonsäure, Xanthochinsäure, beim Erhitzen von Chininsäure mit concentrirter Salzsäure entstehend, bildet gelbe Krystallkörner, schmilzt oberhalb 300° und zerfällt in Kohlensäure und p-Oxychinolin. Ihre Salze sind gelb gefärbt. p-Methoxy-γ-chinolincarbonsäure, Chininsäure, krystallisirt in blassgelben, langen, dünnen Prismen vom Schmelzpunkt 280°, die alkoholische Lösung fluorescirt blau.

?-Oxy-α-chinolincarbonsäure, Kynurensäure, bildet silberglänzende Nadeln mit 1 Mol. Krystallwasser, schmilzt bei 257 bis 258°, bei längerem Schmelzen entsteht Kynurin.

?-Oxy-γ-chinolincarbonsäure, α-Oxycinchoninsäure, bildet ein hellgelbes Krystallpulver vom Schmelzpunkt 254 bis 256°. Die wässerige Lösung wird durch Eisenchlorid grün gefärbt.

?-Oxy-γ-chinolincarbonsäure, β-Oxycinchoninsäure, enthält 1 Mol. Krystallwasser, bildet mikroskopische Blättchen, schmilzt bei 320°.

o-Oxy-?-chinolincarbonsäure (aus o-Oxychinolin und CO_2) krystallisirt in langen, gelben Prismen mit 1 Mol. Wasser. Die wässerige Lösung wird durch Eisenchlorid violettroth bis tiefbraun gefärbt. Bei 237 bis 250° zersetzt sie sich in Kohlensäure und o-Oxychinolin. Der Phenylester stellt Prismen vom Schmelzpunkt 225 bis 226° dar.

o-Oxy-?-chinolincarbonsäure (aus o-Oxychinolin und CCl_4) bildet glänzende, eigelbe Prismen vom Schmelzpunkt 280°. Die wässerige Lösung wird durch Eisenchlorid grün gefärbt.

p-Oxy-?-chinolincarbonsäure (die mit CCl_4 und mit CO_2 aus p-Oxychinolin erhaltenen Producte sind identisch) krystallisirt in mikroskopischen Prismen vom Schmelzpunkt 203 bis 204°. Die wässerige Lösung färbt sich mit Eisenchlorid roth.

Halogenchinolincarbonsäuren.

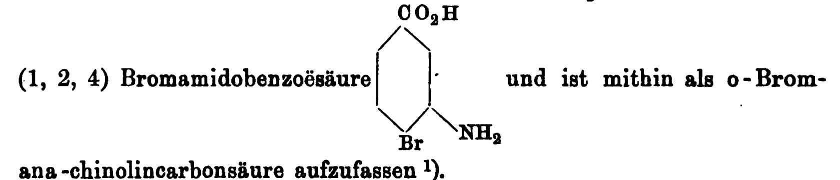
Die Halogenchinolincarbonsäuren, welche sich in ihrem Verhalten nicht wesentlich von den Chinolincarbonsäuren selbst unterscheiden, entstehen leicht durch Ersatz der Hydroxylgruppe einiger Oxysäuren der Chinolinreihe durch Halogenatome. Werden die vom Carbostyril derivirenden Oxychinolincarbonsäuren mit Phosphorpentachlorid behandelt und das primär gebildete Säurechlorid mit Wasser zersetzt, so erhält man die entsprechenden α-Chlorchinolincarbonsäuren [1]). In diesen

---

[1]) Friedländer u. Göhring, B. 17, 460. Königs, B. 12, 100. Königs u. Körner, B. 16, 2153.

Säuren besitzt das Chloratom dieselbe Reactionsfähigkeit wie im α-Chlorchinolin selbst; so lässt es sich z. B. bei der Einwirkung alkoholischen Kalis durch die Aethoxylgruppe ersetzen, es entstehen so die in der Hydroxylgruppe ätherificirten Carbostyrilcarbonsäuren. Diese Relationen sind ganz dieselben wie zwischen dem Carbostyril, seinen Aethern und dem α-Chlorchinolin, welche bereits früher ausführlich erörtert worden sind.

Ausser diesen gechlorten Säuren ist noch eine Bromchinolincarbonsäure bekannt. Dieselbe entsteht nach der Skraup'schen Methode aus



ana-chinolincarbonsäure aufzufassen [1]).

α-Chlor-β-chinolincarbonsäure, $C_9H_5N.Cl.CO_2H$, krystallisirt in langen, weissen Nadeln, die bei 200⁰ unter Kohlensäureentwickelung schmelzen.

α-Chlor-γ-chinolincarbonsäure, α-Chlorcinchoninsäure, bildet kurze, weisse Nadeln.

o-Brom-ana-chinolincarbonsäure, $C_9H_5N.Br.CO_2H$, stellt ein weisses Pulver dar vom Schmelzpunkt 275⁰. Das Platindoppelsalz krystallisirt mit 4 Mol. Wasser.

Nitrochinolincarbonsäure.

Es ist bisher nur eine Nitrochinolincarbonsäure dargestellt worden. Dieselbe entsteht, wenn man Chinaldin mit concentrirter Salpetersäure behandelt. Die Carboxylgruppe befindet sich mithin in der α-Stellung, während die Stellung der Nitrogruppe unbekannt ist [2]).

?-Nitro-α-chinolincarbonsäure, $C_9H_5N.NO_2.CO_2H$, bildet farblose Krystalle vom Schmelzpunkt 219 bis 220⁰.

Alkyl- und Phenylchinolincarbonsäuren.

Die durch Kohlenwasserstoffreste substituirten Carbonsäuren des Chinolins unterscheiden sich in ihrem gesammten chemischen Verhalten nicht von den Chinolincarbonsäuren selbst. Zu ihrer Darstellung ist eine Reihe von Methoden bekannt, welche theils in synthetischen Vorgängen, theils im Abbau hochmolecularer Chinolinderivate bestehen.

Es ist bereits öfters darauf hingewiesen worden, dass die kohlenwasserstoffhaltigen Seitenketten des Chinolins sich bei der Oxydation in

---

[1]) Lellmann u. Alt, A. 237, 307. — [2]) Döbner u. v. Miller, B. 15, 3076.

Carboxylgruppen verwandeln lassen. Wenn mehrere solcher Seitenketten vorhanden sind, so kann man durch partielle Umwandlung derselben in Carboxylgruppen zunächst alkylirte Chinolincarbonsäuren erhalten, welche durch weitere Oxydation in Polycarbonsäuren übergehen. Es scheint, dass in diesem Falle die längeren Seitenketten zunächst der Oxydation anheimfallen; daher erhält man aus den durch Condensation von Anilin mit einem höheren Aldehyd dargestellten α-β-Dialkylchinolinen der Formel:

R
CH_2 . R
N

β-Alkyl-α-chinolincarbonsäuren von der Constitution:

R
CO_2H
N

Durch Kohlensäureabspaltung entstehen aus diesen Säuren β-Alkylchinoline [1]).

Eine zweite Gewinnungsweise der alkylirten oder phenylirten Chinolinmonocarbonsäuren besteht in der partiellen Abspaltung von Kohlensäure aus Dicarbonsäuren. So bildet sich beim Erhitzen der durch Oxydation von Phenylacridin entstehenden γ-Phenyl-α-β-chinolindicarbonsäure γ-Phenyl-β-chinolincarbonsäure, indem zunächst die in α-Stellung stehende Carboxylgruppe eliminirt wird [2]):

C_6H_5 — CO_2H — CO_2H — N giebt C_6H_5 — CO_2H — N

Diese Reaction ist also ganz analog der Umwandlung von Acridin in Acridinsäure und in β-Chinolincarbonsäure (vergl. S. 47).

Im Benzolkern carboxylirte Chinaldine lassen sich synthetisch darstellen aus Amidobenzoësäuren, Acetaldehyd und Salzsäure nach der Döbner-Miller'schen Methode [3]).

---

[1]) Kugler, B. 17, 1714. Kahn, B. 18, 3369. Spady, B. 18, 2428. v. Miller u. Kinkelin, B. 20, 1941. Beyer, J. 33, 393. Besthorn u. O. Fischer, B. 16, 70. Rohde, B. 22, 267. — [2]) Claus u. Nicolaysen, B. 18, 2708. — [3]) Döbner u. v. Miller, B. 17, 939.

Eine Synthese der α-Alkylcinchoninsäuren ist von Döbner aufgefunden worden. Dieselbe besteht in der Einwirkung von Anilin und Salzsäure auf ein äquimoleculares Gemenge von Brenztraubensäure mit einem beliebigen Aldehyd. Die Brenztraubensäure kann man auffassen als carboxylirten Acetaldehyd und die Reaction lässt sich dann vergleichen mit derjenigen, welche in der Einwirkung eines Gemenges zweier Aldehyde resp. eines Aldehyds und eines Ketons auf Anilin besteht.

Der Mechanismus dieser Synthese lässt sich durch die folgende Gleichung wiedergeben[1]):

$$C_6H_5NH_2 + \begin{matrix} CO.CO_2H \\ CH_3 \\ HCO.R \end{matrix} = C_6H_4\left\langle \begin{matrix} C.CO_2H \\ CH \\ \| \\ CR \\ N \end{matrix} \right. + 2H_2O + H_2.$$

Als speciellen Fall dieser Reaction kann man die Entstehung der Aniluvitoninsäure aus einer Molekel Anilin und zwei Molekeln Brenztraubensäure auffassen[2]). Die Aniluvitoninsäure ist als α-Methyl-γ-chinolincarbonsäure anzusehen[3]). Man kann annehmen, dass eine der beiden Molekeln Brenztraubensäure zunächst in Kohlensäure und Acetaldehyd zerfällt und die Condensation alsdann zwischen gleichen Molekeln Anilin, Acetaldehyd und Brenztraubensäure ganz nach der obigen Gleichung verläuft.

Die Aniluvitoninsäure lässt sich ferner auch durch Condensation von Isatinsäure (o-Amidophenylglyoxylsäure) mit Aceton darstellen[4]):

$$C_6H_4\left\langle \begin{matrix} CO.CO_2H \\ NH_2 \end{matrix} \right. + \begin{matrix} CH_3 \\ | \\ CO.CH_3 \end{matrix} = C_6H_4\left\langle \begin{matrix} C.CO_2H \\ CH \\ | \\ C.CH_3 \\ N \end{matrix} \right. + 2H_2O.$$

Wendet man an Stelle des Acetons Acetophenon an, so erhält man α-Phenyl-γ-chinolincarbonsäure (α-Phenylcinchoninsäure)[5]).

Ferner ist hier noch eine Synthese anzuführen, welche zum Aethyläther der α-Methyl-β-chinolincarbonsäure führt und in der Einwirkung von o-Amidobenzaldehyd auf eine alkalische Lösung von Acetessigäther in der Kälte besteht. Die Reaction verläuft gemäss der folgenden Gleichung[6]):

---

[1]) Döbner, B. 20, 277; A. 242, 265, 249, 98. Döbner u. Gieseke, B. 20, 280; A. 242, 290. — [2]) Böttinger, A. 188, 336; 191, 321; B. 14, 90, 133; 16, 2359. — [3]) Beyer, J. 33, 393. Küsel, B. 19, 2249. — [4]) Pfitzinger, J. 33, 100. — [5]) Pfitzinger, J. 38, 582. — [6]) Friedländer u. Göhring, B. 16, 1836.

$$C_6H_4\begin{cases}CHO \\ NH_2\end{cases} + \begin{matrix}CH_2.CO_2C_2H_5 \\ | \\ CO.CH_3\end{matrix} = C_6H_4\begin{cases}CH \\ \quad \diagdown\!\!\diagdown C.CO_2C_2H_5 \\ \quad\quad | \\ \quad /\!\!/ C.CH_3 \\ N\end{cases} + 2H_2O.$$

Erhitzt man beide Componenten ohne Lösungsmittel mit einander, so verläuft die Reaction, wie bereits oben erörtert wurde, in ganz anderem Sinne (vergl. S. 98).

Die letztgenannten Reactionen vollziehen sich ganz nach dem Typus der Friedländer'schen Chinolinsynthese aus o-Amidobenzaldehyd und Acetaldehyd.

Eine α-Methyl-ana-chinolincarbonsäure oder ana-Chinaldincarbonsäure ist endlich erhalten worden durch Oxydation des oben beschriebenen ana-Chinaldinaldehyds mit Silberoxyd[1]). Sie ist identisch mit der aus m-Amidobenzoësäure nach Döbner und v. Miller gewonnenen Säure.

Methylchinolincarbonsäuren, $C_9H_5N.CH_3.CO_2H$.

α-Methyl-β-chinolincarbonsäure, β-Chinaldincarbonsäure, krystallisirt in farblosen, breiten Nädelchen vom Schmelzpunkt 234°. Der Aethyläther bildet lange, weisse Nadeln, schmilzt bei 71°, destillirt unzersetzt, sein Platindoppelsalz enthält 2 Mol. Krystallwasser.

α-Methyl-γ-chinolincarbonsäure, γ-Chinaldincarbonsäure, Aniluvitoninsäure, krystallisirt in Nadeln und Blättchen vom Schmelzpunkt 241 bis 242°, sublimirt zum Theil unzersetzt. Das salzsaure Salz enthält 1 Mol., das Platindoppelsalz 2 Mol. Krystallwasser.

α-Methyl-o-chinolincarbonsäure, o-Chinaldincarbonsäure, bildet farblose Nadeln vom Schmelzpunkt 151°, krystallisirt mit $1/_2$ Mol. Wasser. Das Platindoppelsalz enthält 2 Mol. Krystallwasser, das Kupfersalz $1^1/_2$ Mol.

α-Methyl-p-chinolincarbonsäure, p-Chinaldincarbonsäure, bildet feine, weisse Nadeln, sublimirt in langen Nadeln, schmilzt bei 259°. Das salzsaure Salz enthält 1 Mol., das Platindoppelsalz 4 Mol. Krystallwasser. Das Calciumsalz ist schwer löslich und enthält 2 Mol. Wasser, das Kupfersalz hat die Formel $(C_{11}H_8NO_2)_2Cu + 6$ aq.

α-Methyl-ana-chinolincarbonsäure, ana-Chinaldincarbonsäure, krystallisirt in langen, seideglänzenden Nadeln, sublimirt unter theilweiser Zersetzung, schmilzt bei 285°. Das Chlorhydrat enthält 1 Mol. Krystallwasser, das Calciumsalz krystallisirt mit 2 Mol., das Kupfersalz mit 3 Mol. Wasser.

β-Methyl-α-chinolincarbonsäure bildet farblose Krystalle vom Schmelzpunkt 140°, mit Natronkalk erhitzt, bildet sie β-Methylchinolin.

γ-Methyl-α-chinolincarbonsäure, α-Lepidincarbonsäure, krystallisirt in gelblichen Nadeln vom Schmelzpunkt 182°.

Aethylchinolincarbonsäuren, $C_9H_5N.C_2H_5.CO_2H$.

α-Aethyl-γ-chinolincarbonsäure, α-Aethylcinchoninsäure, krystallisirt in kleinen, weissen Nadeln oder Blättchen mit 2 Mol. Wasser, schmilzt

[1]) Eckhardt, B. 22, 281.

bei 173°. Das Platindoppelsalz bildet orangegelbe Nädelchen mit 1 Mol. Krystallwasser.

β-Aethyl-α-chinolincarbonsäure, β-Aethylchinaldinsäure, krystallisirt mit 1/2 Mol. Wasser in glänzenden Krystallnadeln, schmilzt bei 148°. Das Pikrat schmilzt bei 153°. Bei der trockenen Destillation entsteht β-Aethylchinolin.

Propylchinolincarbonsäuren, $C_9H_5N . C_3H_7 . CO_2H$.

α-Isopropyl-γ-chinolincarbonsäure, α-Isopropylcinchoninsäure, krystallisirt mit 1 1/2 Mol. Wasser in hellgelben Nadeln oder Prismen, schmilzt wasserfrei bei 146°. Das Platindoppelsalz krystallisirt mit 1 Mol. Wasser in fleischfarbenen Nadeln. Beim Destilliren bildet die Säure α-Isopropylchinolin.

β-Isopropyl-α-chinolincarbonsäure, β-Isopropylchinaldinsäure, krystallisirt in prismatischen, farblosen, wasserfreien Blättchen vom Schmelzpunkt 188 bis 189°. Mit Kalk destillirt, bildet sie β-Isopropylchinolin.

Butylchinolincarbonsäure, $C_9H_5N . C_4H_9 . CO_2H$.

α-Isobutyl-γ-chinolincarbonsäure, α-Isobutylcinchoninsäure, krystallisirt in atlasglänzenden, weissen Blättchen mit 1 1/2 Mol. Krystallwasser, schmilzt getrocknet bei 186°. Das salzsaure Salz enthält 1 Mol. Wasser, das Platindoppelsalz bildet körnige, gelbe Krystalle.

Furfurchinolincarbonsäure, $C_9H_5N . C_4H_3O . CO_2H$.

α-Furfur-γ-chinolincarbonsäure, α-Furfurcinchoninsäure, krystallisirt in grüngelben Nadeln, schmilzt zwischen 210 und 215°, die alkalischen Lösungen fluoresciren blau, die sauren sind intensiv gelb. Das Platindoppelsalz bildet orangerothe Nadeln.

Phenylchinolincarbonsäuren, $C_9H_5N . C_6H_5 . CO_2H$.

α-Phenyl-γ-chinolincarbonsäure, α-Phenylcinchoninsäure, krystallisirt in kleinen, farblosen, bei 208° schmelzenden Nadeln; das Platindoppelsalz bildet ziegelrothe Nadeln, das Kupfersalz grüne Flocken mit 1 Mol. Krystallwasser, das Bleisalz und Zinksalz enthalten auch je 1 Mol. Wasser. α-(o-Oxyphenyl)-γ-chinolincarbonsäure, α-(o-Oxyphenyl)-cinchoninsäure, krystallisirt in braungelben Nadeln vom Schmelzpunkt 238°.

γ-Phenyl-α-chinolincarbonsäure, γ-Phenylchinaldinsäure, krystallisirt in gelben Nadeln vom Schmelzpunkt 171°.

γ-Phenyl-β-chinolincarbonsäure ist nur in Gestalt ihres Baryumsalzes bekannt; dieses krystallisirt in leicht löslichen Nadeln mit 6 Mol. Krystallwasser.

Propylphenylchinolincarbonsäure, $C_9H_5N . C_9H_{11} . CO_2H$.

α-(p-Isopropylphenyl)-γ-chinolincarbonsäure, α-(p-Isopropylphenyl)cinchoninsäure, bildet hellgelbe, bei 201° schmelzende Blättchen.

Chinolindicarbonsäuren.

Die Chinolindicarbonsäuren, von welchen drei bisher dargestellt worden sind, sind gleichzeitig Basen und Säuren, sie lösen sich daher in Mineralsäuren auf, und diese Lösungen liefern mit Metallsalzen schwer lösliche Doppelsalze. Die Metallsalze der Säuren enthalten 2 Aequivalente der betreffenden Base.

Eine der bekannten Chinolindicarbonsäuren bildet sich aus Amidoterephtalsäure nach der Skraup'schen Methode und ist daher als o-ana-Chinolindicarbonsäure aufzufassen:

CO_2H / CO_2H NH_2 giebt CO_2H / CO_2H N

Als Oxydationsmittel wurde bei dieser Synthese nicht Nitrobenzol, sondern o-Nitrophenol angewandt. Beim Erhitzen auf 270° spaltet die Säure eine Molekel Kohlensäure ab und lässt ein Gemenge von o- und ana-Chinolincarbonsäure entstehen [1]).

Aus dem oben erwähnten Dicyanid des Chinolins bildet sich beim Kochen mit Natronlauge eine Chinolindicarbonsäure, welche eine Carboxylgruppe in der o-Stellung enthält [2]).

Die dritte der erwähnten Säuren ist die α-β-Chinolindicarbonsäure. Sie bildet sich, wenn man Acridin der Oxydation mit Kaliumpermanganat unterwirft. Die Darstellung dieser Säure ist nach zwei Richtungen hin von wesentlichem Werthe gewesen. Erstens ist durch sie die Constitution des Acridins erschlossen worden; dasselbe ist eine Base von der Zusammensetzung $C_{13}H_9N$, der man die folgende Formel beilegen muss:

CH CH CH / CH C C CH / CH C C CH / CH N CH

Bei der Oxydation findet die Aufspaltung des einen Benzolkerns statt unter Bildung von Acridinsäure (α-β-Chinolindicarbonsäure) [3]):

CH CH / CH C CCO_2H / CH C CCO_2H / CH N

---

[1]) Skraup u. Brunner, M. 7, 139. — [2]) La Coste u. Valeur, B. 20, 99. — [3]) Gräbe u. Caro, B. 13, 100. Riedel, B. 16, 1609.

Da die diagonale Bindung im Pyridinkern des Acridins durch eine Reihe von Synthesen dieses Körpers bewiesen wird, so spricht diese Reaction dafür, dass auch im Chinolin und seinen Derivaten die gleiche Structur des Pyridinringes anzunehmen ist. Doch kann man sich auch vorstellen, dass dieser nach beiden Seiten hin symmetrische Bau des Pyridins nur so lange besteht, als dasselbe beiderseits von symmetrischen Gruppen eingeschlossen oder überhaupt nicht substituirt ist, wie im Acridin und im Pyridin selbst. Sobald jedoch diese Symmetrie gestört wird, wie im Chinolin durch einseitige Anlagerung eines Benzolkerns, kann die symmetrische Structur sich in die unsymmetrische, dem Benzolkern entsprechende umlagern, und je nach der Art und Lage der substituirenden Gruppen wird bald die eine, bald die andere Bindungsform die beständigere sein. In den ana-Derivaten des Chinolins sind beide Modificationen existenzfähig.

Beim Erhitzen spaltet die Acridinsäure Kohlensäure ab und geht in β-Chinolincarbonsäure über.

α-β-Chinolindicarbonsäure, Acridinsäure, $C_9H_5N(CO_2H)_2 + 2$ aq., bildet feine Nadeln; beim Erwärmen mit Wasser entstehen Tafeln, die 1 Mol. Wasser enthalten.

o-?-Chinolindicarbonsäure, (α-Säure), $C_9H_5N.(CO_2H)_2 + H_2O$, krystallisirt in feinen, weissen Nadeln, die beim Trocknen grau werden, schmilzt bei 268 bis 270°.

o-ana-Chinolindicarbonsäure, $C_9H_5N(CO_2H)_2 + 2$ aq., krystallisirt in büschelförmigen Nadeln, bildet ein blaues, basisches Kupfersalz und ein Hydrochlorat mit $1\frac{1}{2}$ Mol. Wasser. Sie schmilzt wie die vorher erwähnte Säure bei 268 bis 270° und ist vielleicht mit derselben identisch.

IV. Polysubstitutionsproducte des Chinolins.

Zu den höher substituirten Chinolinderivaten kann man entweder in der Weise gelangen, dass man in die Mono- und Disubstitutionsproducte noch weitere Substituenten, wie Nitro- (Amido-), Sulfogruppen oder Halogene, einführt, oder indem man sich derselben synthetischen Methoden bedient, welche zu den einfacheren Verbindungen der Chinolinreihe führen. Von diesen sind es namentlich die Döbner-Miller'sche, die Knorr'sche und die Conrad-Limpach'sche Reaction, welche sich zur Gewinnung von Polysubstitutionsproducten des Chinolins eignen, wenn man an Stelle des Anilins substituirte Aniline in Anwendung bringt.

Zu diesen Methoden gesellen sich noch zwei neue hinzu, mittelst deren man nur höher substituirte Chinolinderivate gewinnen kann, es sind das die Reactionen von Rügheimer und von Just.

Rügheimer[1]) führte die folgende Synthese aus: Werden gleiche Molekeln Anilin und Malonsäure mit einander erhitzt, so bildet sich

---

[1]) Rügheimer, B. 17, 736; 18, 2975. Rügheimer u. Hoffmann, B. 17, 740; 18, 2979. Rügheimer u. Schramm, B. 20, 1235; 21, 299.

Malonanilsäure von der Constitution $CH_2\langle{CO_2H \atop CONHC_6H_5}$. Wird diese Säure in Benzollösung zunächst in der Kälte und dann bei Wasserbadtemperatur mit Phosphorpentachlorid behandelt, so entsteht zunächst nach der Reaction, welcher alle Säureanilide unterliegen, das entsprechende Imidchlorid:

$$CH_2\langle{CO_2H \atop CO.NH.C_6H_5} + PCl_5 = CH_2\langle{CO_2H \atop CCl:N.C_6H_5} + HCl + POCl_3.$$

Das so gebildete Imidchlorid condensirt sich aber unter der wasserentziehenden Einwirkung der Phosphorchloride zu einem Chinolinderivat:

$$C_6H_5\langle{\;CO_2H-CH_2 \atop N=CCl} = C_6H_4\langle{COH=CH \atop N=C.Cl} + H_2O.$$

Es sollte also α-Chlor-γ-oxychinolin gebildet werden, doch ist diese Verbindung nicht das Endproduct der Reaction, sondern das stets vorhandene überschüssige Phosphorpentachlorid wirkt weiter chlorirend darauf ein und es entsteht in geringer Menge α-γ-Dichlorchinolin und als Hauptproduct α-β-γ-Trichlorchinolin. Wendet man an Stelle des Anilins bei dieser Synthese Toluidin an, so bildet sich ein im Benzolkern methylirtes Trichlorchinolin, ersetzt man dagegen die Malonsäure durch alkylirte Malonsäuren, z. B. durch Aethylmalonsäure, so gelingt es, das bei dieser Synthese zu erwartende α-Chlor-γ-oxychinolinderivat zu gewinnen. Bei der Aethylmalonsäure verläuft die Reaction gemäss den folgenden Gleichungen:

$$\text{I.}\quad CH.C_2H_5\langle{CO_2H \atop CO_2H} + NH_2C_6H_5 = CH.C_2H_5\langle{CO_2H \atop CO.NH.C_6H_5} + H_2O,$$

$$\text{II.}\quad CH.C_2H_5\langle{CO_2H \atop CO.NH.C_6H_5} + PCl_5 = CH.C_2H_5\langle{CO_2H \atop CCl:N.C_6H_5} + HCl + POCl_3,$$

$$\text{III.}\quad C_6H_5\langle{CO_2H-CH.C_2H_5 \atop N=CCl} = C_6H_4\langle{COH=C.C_2H_5 \atop N=CCl} + H_2O.$$

α-Chlor-β-äthyl-γ-oxychinolin.

Anstatt zunächst die Malonanilsäuren darzustellen, kann man auch die primären Anilin- resp. Toluidinsalze der Malonsäure und ihrer Homologen direct mit Phosphorpentachlorid behandeln.

Die Just'sche [1]) Synthese von Chinolinderivaten besteht in Folgendem: Lässt man auf Natriummalonsäureester Benzanilidimidchlorid einwirken, so findet folgende Reaction statt:

$$\begin{matrix} N.C_6H_5 \\ \Vert \\ CCl \\ | \\ C_6H_5 \end{matrix} + Na\,CH\begin{matrix} CO_2C_2H_5 \\ CO_2C_2H_5 \end{matrix} = \begin{matrix} N.C_6H_5 \\ \Vert \\ C-CH\begin{matrix} CO_2C_2H_5 \\ CO_2C_2H_5 \end{matrix} \\ | \\ C_6H_5 \end{matrix} + NaCl.$$

Die so entstehende Verbindung, welche mit dem Namen Anilbenzenylmalonsäureester bezeichnet worden ist, geht beim Erhitzen auf 150° unter Alkoholabspaltung eine innere Condensation ein:

$$\begin{matrix} CO_2C_2H_5 \\ CH.CO_2C_2H_5 \\ C_6H_5 \quad | \\ C.C_6H_5 \\ N \end{matrix} = \begin{matrix} COH \\ C.CO_2C_2H_5 \\ C_6H_4 \quad | \\ C.C_6H_5 \\ N \end{matrix} + C_2H_5OH.$$

α-Phenyl-γ-oxy-β-chinolincarbonsäureester

Die Just'sche Reaction hat in ihrem Mechanismus viel Aehnlichkeit mit der Synthese von Conrad und Limpach, wie die folgende Zusammenstellung zeigt:

$$\begin{matrix} CO_2C_2H_5 \\ CH_2 \\ C_6H_5 \quad | \\ C.CH_3 \\ N \end{matrix} \quad \text{giebt} \quad \begin{matrix} COH \\ CH \\ C_6H_4 \quad | \\ C.CH_3 \\ N \end{matrix}$$

$$\begin{matrix} CO_2C_2H_5 \\ CHCO_2C_2H_5 \\ C_6H_5 \quad | \\ C.C_6H_5 \\ N \end{matrix} \quad \text{giebt} \quad \begin{matrix} COH \\ C.CO_2C_2H_5 \\ C_6H_4 \quad | \\ C.C_6H_5 \\ N \end{matrix}$$

Durch Ersetzung entweder des basischen oder des sauren Componenten im Benzanilidimidchlorid durch andere Körper oder durch Anwendung substituirter Malonsäuren kann man nach dieser Methode eine ganze Reihe hochsubstituirter Chinolinderivate gewinnen.

Je mehr Substituenten in den Chinolinkern eintreten, um so weiter entfernen sich die entstehenden Körper in ihren Eigenschaften vom Chinolin, während die Substituenten ihren eigenen Charakter mehr und mehr zur Geltung bringen. Es ist schon früher öfters darauf aufmerksam gemacht worden, dass durch den Eintritt elektronegativer Gruppen in

[1]) Just, B. 18, 2632; 19, 1462, 1541.

die Chinolinmolekel deren basische Natur mehr oder weniger abgeschwächt wird; dagegen zeigen die durch elektropositive Radicale substituirten Chinoline, wie z. B. die Alkylchinoline, in ihrem Verhalten grosse Uebereinstimmung mit dem Chinolin. Die mehr elektronegative Natur der Phenylgruppe gegenüber den Alkoholradicalen zeigt sich schon beim Diphenylchinolin, welches nur noch schwach basisch ist — seine Salze werden schon durch Wasser zerlegt. Diese Verhältnisse treten nun bei den Polysubstitutionsproducten des Chinolins noch deutlicher hervor.

Was den Abbau substituirter Chinoline betrifft, so seien hier noch einmal die schon früher angegebenen dazu dienenden Methoden im Zusammenhange aufgeführt:

1. Zur Elimination von Halogenatomen dient entweder die Einwirkung von Natriumamalgam oder von Jodwasserstoffsäure und Eisessig oder Jodwasserstoffsäure und Phosphor. Doch gelingt es nach den letzterwähnten Methoden nur, im Pyridinkern befindliche Halogene zu eliminiren.

2. Hydroxylgruppen können entweder mittelst Phosphorpentachlorid durch Chloratome ersetzt und diese nach 1. eliminirt werden, oder man kann den Sauerstoff durch Destillation der betreffenden Substanz über Zinkstaub entfernen.

3. Sulfosäuren führt man durch Schmelzen mit Aetzalkali in Oxyderivate über und behandelt diese wie unter 2. angegeben.

4. Carboxylgruppen lassen sich durch Erhitzen oder trockene Destillation der Säuren für sich oder im Gemenge mit Kalk resp. durch Destillation der Silbersalze absprengen.

5. Kohlenwasserstoffreste werden zu Carboxylgruppen oxydirt und diese weiter nach 4. behandelt.

Trioxychinolin.

Es ist nur ein Repräsentant dieser Körperclasse, nämlich das α-β-γ-Trioxychinolin oder β-γ-Dioxycarbostyril bekannt. Dieser Körper entsteht auf folgende Weise. Die im α-γ-Dioxychinolin in β-Stellung befindliche CH-Gruppe zeigt, da sie beiderseits von sauerstoffhaltigen Complexen eingeschlossen ist, eine ähnliche Reactionsfähigkeit, wie die entsprechende Atomgruppe im Acetessigester. Die Pseudoform des Acetessigesters, $CH_3 . COH : CH . COOC_2H_5$, bietet eine ähnliche Atomgruppirung dar, wie im α-γ-Dioxychinolin der Complex $— COH : CH . COH =$. Wie im Acetessigester wird im α-γ-Dioxychinolin der Wasserstoff der CH-Gruppe bei der Einwirkung von salpetriger Säure durch die Nitrosogruppe NO ersetzt und es entsteht die Verbindung:

COH
C.NO
COH
N

β-Nitroso-α-γ-dioxychinolin

Wahrscheinlich findet bei dieser Substitution gleichzeitig eine Atomverschiebung und Bildung der folgenden Verbindung statt:

CO
CNOH
COH
N

Chinisatoxim

Dass dem in Rede stehenden Körper die letztere Formel zukommt, lässt sich daraus schliessen, dass man dieselbe Verbindung durch Einwirkung von Hydroxylamin auf Chinisatin,

CO
CO
COH
N

, erhalten kann.

Unterwirft man das Chinisatoxim der Reduction mit Zinnchlorür, so wird die Nitroso- (oder Isonitroso-)gruppe eliminirt und es entsteht α-β-γ-Trioxychinolin:

COH
COH
COH
N

während die Reduction mittelst Schwefelammonium zum Azodioxychinolin

COH COH
C . N=N . C
COH HOC
N N

führt, dessen Salze echte, orangegelbe Farbstoffe darstellen.

Durch Eisenchlorid wird das Trioxychinolin leicht oxydirt und es bildet sich unter Aufspaltung des Pyridinringes die Chinisatinsäure:

COH, COH, COH, N $+ O =$ $CO.CO.CO_2H$, NH_2.

Die Chinisatinsäure geht sehr leicht beim Erhitzen in ihr inneres Anhydrid, das Chinisatin, über. Durch successive Einwirkung von Hydroxylamin und von Zinnchlorür kann man aus diesem das Trioxychinolin regeneriren[1]).

Obgleich das Chinisatin und aller Wahrscheinlichkeit nach auch das Chinisatoxim als Derivate des Dihydrochinolins, (CH_2, CH_2, CH, N), aufzufassen sind, so werden sie wegen ihres engen, genetischen Zusammenhanges mit dem Trioxychinolin doch an dieser Stelle abgehandelt.

Ganz analoge Derivate wie aus dem α-γ-Dioxychinolin lassen sich auch aus dem γ-Oxymethylpseudocarbostyril erhalten. Auch auf diese Verbindung wirkt salpetrige Säure unter Ersatz des β-Wasserstoffatoms durch die Nitrosogruppe ein:

COH, CH, CO, $N.CH_3$ giebt COH, CNO, CO, $N.CH_3$,

resp. das isomere n-Methylpseudochinisatoxim:

CO, C:NOH, CO, NCH_3.

Durch Zinnchlorür geht diese Verbindung über in n-Methyl-β-γ-dioxy-pseudocarbostyril:

COH, COH, CO, $N.CH_3$,

---

[1]) Baeyer u. Homolka, B. 16, 2216; 17, 985. Bischoff, B. 22, 387.

und wenn man das letztere mit Eisenchlorid behandelt, so entsteht n-Methylpseudochinisatin[1]:

CO, CO, CO, N . CH_3

Dieser Körper stellt ein n-Methyl-α-β-γ-triketotetrahydrochinolin dar.

α-β-γ-Trioxychinolin, $C_9H_4N(OH)_3$, β-γ-Dioxycarbostyril, krystallisirt in langen, farblosen Nadeln, verwandelt sich bei 260° in einen braunen Körper, der bei 310° noch nicht schmilzt. In Alkalien löst es sich mit blauer Farbe, bei Luftzutritt entsteht ein violetter Niederschlag. Chinisatin, $C_9H_4N . O_2 . OH$, ist roth gefärbt. Beim Liegen an der Luft zieht es Wasser an und geht in Chinisatinsäure über, es schmilzt bei 255 bis 260° unter Zersetzung. In Natronlauge löst es sich mit gelbrother Farbe, jedoch wird die Lösung sehr schnell entfärbt. Chinisatoxim, $C_9H_4N . O . NOH . OH$, stellt orangegelbe kleine Prismen dar, die bei 208° schmelzen. In Alkalicarbonaten und Ammoniak löst es sich mit smaragdgrüner, in Aetzalkalien mit braunrother Farbe.

n-Methyl-β-γ-dioxypseudocarbostyril, $C_9H_4N . O(OH)_2CH_3$, bildet weisse Nadeln, die sich bei 200° zersetzen. n-Methylpseudochinisatin, $C_9H_4N . CH_3 . O_3$, schmilzt bei 120 bis 122° und wird von Alkalien mit gelber Farbe aufgenommen. n-Methylpseudochinisatoxim, $C_9H_4N.CH_3.O_2.NOH$, krystallisirt in rothen Nadeln, die sich bei 188° zersetzen; Akalien lösen es mit grüner Farbe.

Dioxychinolinsulfosäure.

Ein Körper von dieser Zusammensetzung bildet sich als Nebenproduct bei der Darstellung des α-γ-Dioxychinolins aus o-Amidophenylpropiolsäure und concentrirter Schwefelsäure. Er entsteht dadurch, dass die überschüssige Schwefelsäure sulfurirend auf einen Theil des zuerst gebildeten α-γ-Dioxychinolins einwirkt. Die Stellung, welche die Sulfogruppe einnimmt, ist nicht bekannt[2]).

α-γ-Dioxychinolinsulfosäure, $C_9H_4N(OH)_2SO_3H$, ist nicht genauer beschrieben worden.

Nitrodioxy- und Dinitrooxychinolin.

Bei energischer Nitrirung einiger Chinolinderivate erhält man ausser den durch Eintritt von Nitrogruppen entstandenen Producten auch solche Körper, welche ausser der Nitrogruppe Hydroxylgruppen enthalten. Es findet also eine Hydroxylirung von Wasserstoffatomen des Chinolinkerns statt. So bildet sich aus Chinolin, aus Tetrahydrochinolin und aus Cinchonin

[1]) Friedländer u. Müller, B. 20, 2015. — [2]) Baeyer u. Blöm, B. 15, 2152.

durch längeres Kochen mit Salpetersäure eine Verbindung, welche Chinolsäure genannt worden ist und die ein Nitrodioxychinolin darstellt. Die Stellungen, welche die Substituenten in dieser Verbindung einnehmen, sind nicht ermittelt worden[1]).

Ein Dinitrooxychinolin ist durch Nitriren von o-Oxychinolin erhalten worden[2]). Dieselbe Verbindung entsteht aus o-Oxychinolincarbonsäure, indem die Carboxylgruppe bei der Nitrirung eliminirt wird.

Nitrodioxychinolin, Chinolsäure, $C_9H_4N . NO_2(OH)_2$, bildet wollige, glanzlose Kryställchen, löst sich in Alkali mit karminrother Farbe, die bald verblasst. Da sie bei der Oxydation Pyridindicarbonsäure liefert, so muss sie die Substituenten sämmtlich im Benzolkern enthalten.

Dinitro-o-oxychinolin, $C_9H_4 . (NO_2)_2 . OH$, bildet goldgelbe Krystallblättchen vom Schmelzpunkt 276°.

Polyhalogenchinoline.

Es ist eine ganze Reihe von höher chlorirten und bromirten Chinolinen bekannt. In diesen Verbindungen ist die basische Natur des Chinolins schon bedeutend abgeschwächt.

Es ist bisher nicht gelungen, mehr als drei Chloratome in die Chinolinmolekel einzuführen, während man ausser Tribromchinolinen auch noch Tetra- und Hexabromchinoline kennt.

Trichlorchinoline.

Die Trichlorchinoline sind auf verschiedene Weise dargestellt worden. Eines, welches ein Chloratom in α-Stellung enthält, entsteht aus dem durch Chloriren von Carbostyril erhältlichen und weiter unten beschriebenen Dichlorcarbostyril bei der Einwirkung von Phosphorpentachlorid[3]).

Die Gewinnung des α-β-γ-Trichlorchinolins nach der Rügheimer'schen Methode ist bereits früher ausführlich beschrieben worden[4]).

Ein drittes Trichlorchinolin, welches ein Chloratom in der o-Stellung enthält, bildet sich bei der Einwirkung von Chlorkalk und Borsäure auf o-Chlorchinolin. Während im Allgemeinen bei dieser Reaction Derivate des Carbostyrils gebildet werden, entstehen aus o-Derivaten des Chinolins stets deren Dichlorsubstitutionsproducte[5]). So bildet sich aus

o-Chlorchinolin . . . . Trichlorchinolin,
o-Oxychinolin . . . . Dichlor-o-oxychinolin,
o-Methylchinolin . . . Dichlor-o-methylchinolin.

1) Weidel, A. 173, 91. Königs, B. 12, 450. Hoffmann u. Königs, B. 16, 736. — 2) Bedall u. O. Fischer, B. 14, 1368. Skraup, M. 3, 542. — 3) Friedländer u. Weinberg, B. 15, 1425. — 4) Rügheimer, B. 17, 737. — 5) Einhorn u. Lauch, A. 243, 360.

α-β-γ-Trichlorchinolin, $C_9H_4NCl_3$, schmilzt bei 107,5° und krystallisirt in langen, farblosen Nadeln, mit Wasserdämpfen ist es flüchtig, beim Erwärmen riecht es chinolinartig.

α-?-?-Trichlorchinolin krystallisirt in feinen Nadeln, die bei 160.5° schmelzen.

o-?-?-Trichlorchinolin bildet Nadeln vom Schmelzpunkt 211°.

Polybromchinoline.

Es ist bereits bei Besprechung der Monobromchinoline erwähnt worden, dass durch directe Einwirkung von Brom auf Chinolin nur mehrfach bromirte Körper entstehen. Das Hauptproduct bei dieser Reaction ist Tribromchinolin [1]). Arbeitet man dagegen in Schwefelkohlenstofflösung, so bildet sich ein Tetrabromchinolin [2]).

Dasselbe Tribromchinolin, welches aus Chinolin mit Brom entsteht, bildet sich auch beim Bromiren von Tetrahydrochinolin in Chloroformlösung [3]).

Zwei hiervon verschiedene Tribromchinoline sind aus o- resp. p-Chinolinsulfosäure erhalten worden. Wird o-Chinolinsulfosäure in wässeriger Lösung in der Kälte mit Brom behandelt, so bildet sich ein unbeständiges Bromadditionsproduct, bei Wasserbadtemperatur dagegen entsteht Tribromchinolin. Die p-Chinolinsulfosäure dagegen liefert auch in der Kälte Substitutionsproducte, und zwar kann man ein Dibrom- und ein Tribromchinolin erhalten. In allen Fällen findet also eine Elimination der Sulfogruppe und Ersatz derselben durch Brom statt [4])..

Hexabromchinolin endlich bildet sich, wenn man Chinolsäure (Nitrodioxychinolin) im geschlossenen Rohr mit Brom und Wasser auf 180° erhitzt [5]).

Tribromchinolin (aus Chinolin), $C_9H_4N.Br_3$, krystallisirt in seideglänzenden Nadeln vom Schmelzpunkt 173 bis 175°.

o-?-?-Tribromchinolin (aus o-Chinolinsulfosäure) krystallisirt in feinen, seideglänzenden Nadeln, schmilzt bei 198°. Seine Salze werden schon durch Wasser zersetzt.

p-?-?-Tribromchinolin (aus p-Chinolinsulfosäure) bildet lange, seideglänzende Nadeln vom Schmelzpunkt 170°, ist sublimirbar.

Tetrabromchinolin, $C_9H_3N.Br_4$, stellt lange, dünne, seideglänzende Nadeln dar, schmilzt bei 119°, sublimirt unzersetzt, ist in verdünnten Säuren unlöslich.

Hexabromchinolin, $C_9HN.Br_6$, krystallisirt in Nadeln vom Schmelzpunkt 88 bis 90°. Mit Natriumamalgam entsteht Chinolin.

---

[1]) Lubavin, A. **155**, 318. — [2]) Claus u. Istel, B. **15**, 820. — [3]) Hoffmann u. Königs, B. **16**, 736. — [4]) Claus u. Küttner, B. **19**, 2882. — [5]) Weidel, A. **173**, 95.

Polyhalogenoxychinoline.

Gechlorte Oxychinoline.

Durch Chloriren von Oxychinolinen sind mehrere in diese Körperclasse gehörige Verbindungen dargestellt worden. Zu diesen gehört zunächst das schon früher erwähnte Dichlorcarbostyril, welches sich bei der Einwirkung von Kaliumchlorat auf in Eisessig gelöstes Carbostyril bildet. Es ist nicht ermittelt worden, an welcher Stelle der Eintritt der Chloratome in das Carbostyril stattfindet. Durch Phosphorpentachlorid wird Dichlorcarbostyril in Trichlorchinolin übergeführt [1]).

Eine Reihe anderer Chlor und Sauerstoff enthaltender Chinolinderivate bildet sich beim Einleiten von Chlor in eine kalt gehaltene Eisessiglösung von o-Oxychinolin. Das Endproduct dieser Reaction bildet

CCl
CH
das m-m-ana-Trichlor-o-ketodihydrochinolin, , während als
CCl_2
CO N

Zwischenproducte das schon früher erwähnte Monochloroxychinolin und ein m-ana-Dichlor-o-oxychinolin auftreten. Das Trichlorketodihydrochinolin spaltet beim Kochen mit Wasser oder Alkoholen unterchlorige Säure ab und geht in m-ana-Dichlor-o-oxychinolin über:

$$C_9H_4N.Cl_3O + H_2O = C_9H_4NCl_2OH + ClOH.$$

Gleichzeitig findet aber eine Einwirkung der unterchlorigen Säure auf dieses Product statt, welche in demselben Sinne verläuft, wie die Reaction von unterchloriger Säure auf Chinolin, d. h. es wird eine Ueberführung des α-Wasserstoffatoms im Dichloroxychinolin in Hydroxyl bewirkt unter Bildung von m-ana-Dichlor-o-α-dioxychinolin. Wendet man zur Zersetzung des Trichlorketodihydrochinolins Aethylalkohol an, so findet gleichzeitig Aetherificirung und Bildung von m-ana-Dichlor-o-oxy-α-äthoxychinolin statt. Beim Kochen der chlorhaltigen Mutterlauge des Trichlorketodihydrochinolins endlich entsteht m-p-ana-Trichlor-o-oxychinolin [2]).

Ein gleichzeitiger Eintritt von Chlor und Hydroxyl in die Chinolinmolekel wird durch die Einwirkung von unterchloriger Säure und zuweilen auch von Chlor bewirkt. Die erstere Reaction, von unterchloriger Säure gegen Chinolin und seine Derivate, ist schon mehrfach besprochen worden. Dieselbe sei hier noch einmal im Zusammenhange erörtert. Man führt sie in der Weise aus, dass man in eine verdünnte Lösung von Chinolin resp. Derivaten desselben und Borsäure eine wässerige

---

[1]) Friedländer u. Weinberg, B. **15**, 1425. — [2]) Hebebrand, B. **21**, 2977.

Lösung von Chlorkalk einträgt und die Lösung stehen lässt. Aus Chinolin bildet sich dabei als erstes Product n-Chlorpseudocarbostyril:

CH
CH
CO .
NCl

Durch Alkalien wird diese Verbindung in Carbostyril übergeführt, während sie beim Kochen mit Alkohol in das isomere p-Chlorcarbostyril übergeht.

p-Chlorchinolin bildet mit unterchloriger Säure die Verbindung:

CH
Cl CH
COCl ,
N

welche als Unterchlorigsäureester des p-Chlorcarbostyrils aufzufassen ist. Beim Kochen mit Alkohol entsteht daraus p-Chlorcarbostyril. In ganz analoger Weise reagirt das ana-Chlorchinolin.

Ein von den anderen Chinolinderivaten wesentlich verschiedenes Verhalten zeigen die o-substituirten Chinoline, indem sie bei der Einwirkung von unterchloriger Säure in ihre Dichlorsubstitutionsproducte übergehen, wie das bereits bei Besprechung der Trichlorchinoline erwähnt wurde. o-Oxychinolin liefert daher ein Dichlor-o-oxychinolin [1]), welches mit dem aus Carbostyril und Kaliumchlorat entstehenden Körper isomer ist. Diese Verbindung ist jedenfalls identisch mit dem aus o-Oxychinolin durch Chlor entstehenden Product und daher als m-ana-Dichlor-o-oxychinolin anzusehen.

Leitet man Chlor in eine erwärmte essigsaure Lösung von Chinolin, so treten gleichzeitig drei Chloratome und eine Hydroxylgruppe in dasselbe ein und es entsteht ein Trichloroxychinolin. Mit rauchender Jodwasserstoffsäure auf 250^{0} erhitzt, bildet sich daraus Carbostyril; das Trichloroxychinolin ist also als Trichlorcarbostyril anzusprechen [2]).

Ein Tetrachlordioxychinolin endlich ist in ganz ähnlicher Weise wie die vorherige Verbindung, nämlich durch Einwirkung von Kaliumchlorat und Salzsäure auf Kynurin, dargestellt worden. Auch hier findet gleichzeitiger Eintritt von Chlor und Hydroxyl statt [3]), und zwar tritt auch hier das zweite Hydroxyl wahrscheinlich in die α-Stellung, da das an dieser Stelle befindliche Wasserstoffatom des Chinolins stets zuerst angegriffen wird.

---

[1]) Einhorn u. Lauch, A. **243**, 342. — [2]) Rotheit, J. **29**, 300. — [3]) Jaffé, Ph. **7**, 399.

Dichlor-α-oxychinolin, Dichlorcarbostyril, $C_9H_4N.Cl_2.OH$, krystallisirt in feinen, weissen Nadeln vom Schmelzpunkt 249°.

m-ana-Dichlor-o-oxychinolin, $C_9H_4N.Cl_2.OH$, bildet bei 180° schmelzende Nadeln, löst sich in Alkalien und Säuren mit gelber Farbe. Das Chlorhydrat bildet lange, gelbe Nadeln; das Platindoppelsalz orangefarbene Nadeln, die 2 Mol. Krystallwasser enthalten. Das Acetylderivat stellt kleine, weisse, bei 97 bis 98° schmelzende Kryställchen dar.

Trichlor-α-oxychinolin, Trichlorcarbostyril, $C_9H_3N.Cl_3.OH$, schmilzt bei 200°.

m-p-ana-Trichlor-o-oxychinolin, $C_9H_3N.Cl_3.OH$, bildet weisse, wollig verfilzte Nadeln vom Schmelzpunkt 213 bis 214°; es bildet Salze mit Säuren und Alkalien. Das Hydrochlorat stellt gelbe Nädelchen dar, das Platindoppelsalz orangefarbene, lange Nadeln, die 2 Mol. Krystallwasser enthalten. Das Acetylderivat krystallisirt in schwalbenschwanzförmigen Zwillingen und schmilzt bei 172 bis 173°.

m-ana-Dichlor-α-o-dioxychinolin, $C_9H_3N.Cl_2(OH)_2$, bildet kleine, bei 278° schmelzende Nadeln. Der α-Aethyläther krystallisirt in langen, dünnen, weissen, wolligen Nadeln vom Schmelzpunkt 150 bis 151°.

Tetrachlordioxychinolin, $C_9H.Cl_4.(OH)_2$, krystallisirt in gelben Blättchen vom Schmelzpunkt 179°.

Gebromte Oxychinoline.

Die in diese Körperclasse gehörigen Verbindungen sind sämmtlich durch Bromiren von Oxychinolinen resp. von Oxychinolincarbonsäuren dargestellt worden. Im letzteren Falle wird die Carboxylgruppe durch die Einwirkung des Broms eliminirt. So entsteht aus o-Oxychinolin, sowie aus o-Oxychinolincarbonsäure dasselbe Dibromoxychinolin [1]).

Kynurin bildet beim Behandeln mit Bromwasser Tribromoxychinolin, während aus Kynurensäure Tetrabromoxychinolin entsteht. Letzteres verliert beim Kochen mit Alkohol ein Bromatom und geht in ein Tribromoxychinolin über, welches mit dem aus Kynurin direct entstehenden Product identisch ist [2]).

Dibrom-o-oxychinolin, $C_9H_4N.Br_2.OH$, bildet seideglänzende Nadeln vom Schmelzpunkt 193 bis 195°.

Tribromoxychinolin, Tribromkynurin, $C_9H_3N.Br_3.OH$, bildet farblose Nadeln.

Tetrabromoxychinolin, Tetrabromkynurin, $C_9H_2N.Br_4.OH$, ist ein flockiger Niederschlag.

Derivate der Alkyl- und Phenylchinoline.

Dimethylchinolinsulfosäuren.

Durch Sulfuriren des α-γ-Dimethylchinolins ist eine Monosulfosäure dargestellt worden, welche die Sulfogruppe an unbekannter Stelle enthält [3]).

[1]) Bedall u. O. Fischer, B. 14, 1367. Skraup, M. 3, 542. Lippmann u. Fleissner, M. 8, 311. — [2]) Brieger, Ph. 4, 89. — [3]) Beyer, J. 33, 393.

Zwei andere, vom o-ana-Dimethylchinolin derivirende Sulfosäuren bilden sich nach der Skraup'schen Methode aus Xylidinsulfosäuren und besitzen die folgende Constitution [1]:

(Strukturformeln: Chinolinring mit CH_3 oben, SO_3H links unten, CH_3 und N unten) und (Chinolinring mit CH_3 oben, SO_3H links oben, CH_3 und N unten)

Die letztere Säure entsteht auch beim directen Sulfuriren von o-ana-Dimethylchinolin.

Dimethylchinolinsulfosäuren, $C_9H_4N.(CH_3)_2SO_3H$.

o-ana-Dimethyl-m-chinolinsulfosäure bildet kurze, weisse Prismen; das Baryumsalz krystallisirt mit 1 Mol. Wasser in kleinen Nadeln, das Kaliumsalz enthält gleichfalls 1 Mol. Wasser.

o-ana-Dimethyl-p-chinolinsulfosäure, das Baryumsalz enthält bald eine, bald zwei Molekeln Wasser, es stellt perlmutterglänzende Blättchen dar.

α-γ-Dimethylchinolinsulfosäure krystallisirt in rhombischen Tafeln oder flachen Nadeln; ihre Salze sind leicht löslich.

Homologe Oxy- und Dioxychinoline.

Nach der Methode von Knorr und von Conrad und Limpach lässt sich eine Reihe von im Benzolkern substituirten α-Oxylepidinen resp. γ-Oxychinaldinen gewinnen, wenn man an Stelle des Anilins substituirte Aniline mit Acetessigester condensirt [2].

Eine andere Erweiterung dieser Synthese besteht darin, dass man von substituirten Acetessigestern ausgeht. Durch Einführung von Alkylgruppen in die Methylengruppe des Acetessigesters erhält man leicht alkylirte Acetessigester der Form $CH_3.CO.CHR.CO_2C_2H_5$. Condensirt man eine solche Verbindung mit Anilin, so bildet sich ein γ-Methyl-β-alkylcarbostyril [3]:

$$C_6H_5\langle^{}_{NH_2} + \begin{matrix} COCH_3 \\ \diagdown CHR \\ | \\ OCOC_2H_5 \end{matrix} = C_6H_4\left\langle\begin{matrix} CCH_3 \\ CR \\ \| \\ COH \\ N \end{matrix}\right. + H_2O + C_2H_5OH.$$

Es sind nach diesen Methoden einige im Benzolkern methoxylirte γ-Oxychinaldine, ferner mehrere Mono-, Di- und Trimethyloxychinaldine und -oxylepidine erhalten worden.

[1] Nölting u. Kohn, B. 19, 144. Nölting u. Frühling, B. 21, 3156. — [2] Knorr, B. 17, 542; A. 245, 357. Conrad u. Limpach, B. 21, 523, 1649. — [3] Knorr, A. 245, 357.

Ferner ist aus der oben (S. 119) erwähnten α-γ-Dimethylchinolinsulfosäure durch Schmelzen mit Kali ein α-γ-Dimethyloxychinolin dargestellt worden [1]).

Endlich bildet sich aus dem nach der Rügheimer'schen Methode dargestellten β-Aethyl-α-chlor-γ-oxychinolin beim Erhitzen mit verdünnter Salzsäure auf 165° ein β-Aethyl-α-γ-dioxychinolin. Diese Umwandlung ist ganz analog der Bildung von Carbostyril aus α-Chlorchinolin. In derselben Weise bildet o-Methyl-β-äthyl-α-chlor-γ-oxychinolin das ihm entsprechende Oxycarbostyril [2]).

Methoxy-γ-oxychinaldine, $C_9H_4N.OCH_3.OH.CH_3$.

o-Methoxy-γ-oxychinaldin krystallisirt in seideglänzenden, langen, verfilzten Nadeln, die 1 Mol. Krystallwasser enthalten; getrocknet schmilzt es bei 229°. Das Platindoppelsalz bildet glänzende, röthlichgelbe Tafeln vom Schmelzpunkt 239°.

p-Methoxy-γ-oxychinaldin schmilzt bei 290°. Das Platindoppelsalz bildet orangegelbe, lange, glänzende Prismen. Das p-γ-Dimethoxychinaldin krystallisirt in Nadeln oder Prismen vom Schmelzpunkt 94°. Mit Jodmethyl vereinigt sich das p-Methoxy-γ-oxychinaldin zu einem Jodmethylat, welches mit Silberoxyd digerirt, in p-Methoxy-γ-keto-n-methyldihydrochinaldin übergeht. Letzteres bildet feine, weisse, atlasglänzende Nadeln vom Schmelzpunkt 149°. Seine Constitution ist folgender Formel entsprechend:

CO
CH_3O CH
CH_3
NCH_3

Das p-Methoxy-γ-oxychinaldinchlormethylat krystallisirt in langen, glänzend weissen Nadeln vom Schmelzpunkt 251°; durch Eisenchlorid wird es tiefroth gefärbt.

Aethyldioxychinolin, $C_9H_4N.C_2H_5.(OH)_2$.

β-Aethyl-α-γ-dioxychinolin, β-Aethyl-γ-oxycarbostyril, krystallisirt in gut ausgebildeten, stark glänzenden Säulen, mit Eisenchlorid wird die alkoholische Lösung dunkelgelb gefärbt.

Dimethyloxychinoline, $C_9H_4N.(CH_3)_2.OH$.

β-γ-Dimethyl-α-oxychinolin, β-γ-Dimethylcarbostyril, besitzt schwach basische und saure Eigenschaften, schmilzt bei 262° und liefert eine Monosulfosäure.

o-γ-Dimethyl-α-oxychinolin, o-γ-Dimethylcarbostyril, krystallisirt in Nadeln, schmilzt bei 185°. Das Platindoppelsalz enthält 2 Mol. Krystallwasser und zersetzt sich bei 220°.

---

[1]) Beyer, J. **33**, 393. — [2]) Rügheimer u. Schramm, B. **21**, 301, 302.

m-γ-Dimethyl-α-oxychinolin, m-γ-Dimethylcarbostyril, schmilzt bei 220°.

p-γ-Dimethyl-α-oxychinolin, p-γ-Dimethylcarbostyril, stellt flache, bei 249 bis 250° schmelzende Prismen dar.

o-α-Dimethyl-γ-oxychinolin, o-Methyl-γ-oxychinaldin, krystallisirt mit 1 Mol. Wasser in Blättern oder Tafeln; das Platindoppelsalz krystallisirt in hellgelben, verfilzten Nädelchen.

p-α-Dimethyl-γ-oxychinolin, p-Methyl-γ-oxychinaldin; bildet nadelförmige Krystalle, die 1 Mol. Krystallwasser enthalten, schmilzt bei 274 bis 275°. Das Platindoppelsalz krystallisirt in orangefarbenen Prismen vom Schmelzpunkt 228°.

α-γ-Dimethyl-?-oxychinolin schmilzt bei 44°, ist mit Wasserdämpfen flüchtig, löst sich in Säuren und Alkalien. Das Platindoppelsalz enthält 2 Mol. Wasser.

Trimethyloxychinolin, $C_9H_3N(CH_3)_3OH$.

o-p-α-Trimethyl-γ-oxychinolin, o-p-Dimethyl-γ-oxychinaldin, schmilzt bei 263 bis 264°. Es krystallisirt mit 1 Mol. Wasser in weissen Nadeln. Das Platinchloriddoppelsalz schmilzt bei 282°.

Tetramethyloxychinolin, $C_9H_2N.(CH_3)_4.OH$.

o-p-ana-α-Tetramethyl-γ-oxychinolin, o-p-ana-Trimethyl-γ-oxychinaldin, krystallisirt in glänzenden, bei 285° sublimirenden Prismen. Das Platindoppelsalz schmilzt bei 275°.

Methyläthyldioxychinolin, $C_9H_3N.CH_3.C_2H_5(OH)_2$.

o-Methyl-β-äthyl-α-γ-dioxychinolin, o-Methyl-β-äthyl-γ-oxycarbostyril, bildet farblose Nadeln vom Schmelzpunkt 217,5 bis 220°; seine alkoholische Lösung giebt mit Eisenchlorid eine gelbrothe Färbung.

Oxychinaldinsulfosäure.

Von den Sulfosäuren homologer Oxychinoline ist die γ-Oxychinaldinsulfosäure zu erwähnen, welche sich beim Erhitzen von γ-Oxychinaldin mit rauchender Schwefelsäure auf 110 bis 115° bildet [1]).

Aus dem β-γ-Dimethylcarbostyril ist gleichfalls eine Monosulfosäure erhalten, aber nicht näher beschrieben worden [2]).

γ-Oxy-α-methyl-?-chinolinsulfosäure, γ-Oxychinaldinsulfosäure, $C_9H_4N.OH.CH_3.SO_3H$, krystallisirt mit 1 Mol. Wasser in glänzenden, langen Prismen, schmilzt getrocknet bei 283°. Das Baryumsalz bildet grosse, glänzende Prismen mit 4 Mol. Krystallwasser.

Nitro- und Amidoxychinaldin.

Wird γ-Oxychinaldin mit concentrirter Salpetersäure eine Stunde lang gekocht, so tritt eine Nitrogruppe in dasselbe ein, und zwar in die

[1]) Conrad u. Limpach, B. 21, 1977. — [2]) Knorr, A. 245, 357.

β-Stellung, man erhält also ein β-Nitro-γ-oxychinaldin. Bei der Reduction mit Zinn und Salzsäure entsteht daraus β-Amido-γ-oxychinaldin. Wenn man diese Verbindung mit salpetriger Säure behandelt, so geht sie in einen Diazokörper über, welcher das innere Anhydrid der zu erwartenden freien Oxydiazoverbindung darstellt:

OH, NH_2, CH_3, N giebt O, N : N, CH_3, N.

Mit Säuren entstehen die Salze der normalen Diazoverbindung [1]):

O, N : N, CH_3, N $+$ HCl $=$ OH, N:NCl, CH_3, N.

β-Nitro-γ-oxy-α-methylchinolin, β-Nitro-γ-oxychinaldin, $C_9H_4N.NO_2.OH.CH_3$, krystallisirt in feinen Nädelchen, welche bei 270° noch nicht schmelzen.

β-Amido-γ-oxy-α-methylchinolin, β-Amido-γ-oxychinaldin, $C_9H_4N.NH_2.OH.CH_3$, bildet weisse, prismatische Krystalle, die sich bei 225° zersetzen, ohne zu schmelzen. Das Chlorhydrat stellt büschelförmig gruppirte Krystalle dar.

β-Diazo-γ-oxy-α-methylchinolinanhydrid, β-Diazo-γ-oxychinaldinanhydrid, $C_9H_4N.N_2.O.CH_3$, bildet glänzend gelbe Nadeln vom Schmelzpunkt 129 bis 131°. Das Chlorid ist ein roth gefärbter, krystallinischer Niederschlag.

Chlorderivate homologer Chinoline.

Die höher substituirten Halogenalkylchinoline sind nach verschiedenen Methoden erhalten worden.

Zunächst entsteht bei der Einwirkung von unterchloriger Säure auf o-Methylchinolin ein Dichlor-o-methylchinolin [2]). Ein anderes Dichlormethylchinolin, welches beide Chloratome im Benzolkern und die Methylgruppe in α-Stellung enthält und mithin als Dichlorchinaldin zu bezeichnen ist, bildet sich nach der Methode von Friedländer und Göhring aus Dichlor-o-amidobenzaldehyd, Aceton und Natronlauge gemäss folgender Gleichung [3]):

[1]) Conrad u. Limpach, B. 20, 950. Conrad u. Epstein, B. 21, 1978. — [2]) Einhorn u. Lauch, A. 243, 342. — [3]) Gnehm, B. 17, 755.

$$C_6H_2Cl_2\left\langle\begin{matrix}CHO\\NH_2\end{matrix}\right. + \begin{matrix}CH_3\\ \diagdown\\ CO.CH_3\end{matrix} = C_6H_2Cl_2\left\langle\begin{matrix}CH\\ \diagup\diagdown CH\\ |\\ \diagdown\diagup CCH_3\\ N\end{matrix}\right. + 2H_2O.$$

Zwei im Benzolkern methylirte Trichlorchinoline bilden sich nach der Methode von Rügheimer bei der Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf Malon-o- und -p-toluidsäure. Aus p-Toluidin entsteht hierbei hauptsächlich Trichlor-p-methylchinolin, während aus o-Toluidin als Hauptproduct o-Methyldichlor-γ-oxychinolin gewonnen wird, welches man durch nochmalige Einwirkung von Phosphorpentachlorid in Trichlor-o-methylchinolin überführen kann. Wie das aus Malonanilidsäure entstehende Trichlorchinolin enthalten auch diese beiden methylirten Verbindungen die Chloratome in α-β-γ-Stellung [1]).

Durch Einwirkung von Phosphorpentachlorid sind endlich noch zwei mehrfach methylirte Oxychinoline in die entsprechenden Chlorchinoline übergeführt worden, man hat in dieser Weise das α-Chlor-β-γ-Dimethylchinolin und das γ-Chlor-o-p-α-trimethylchinolin dargestellt [2]).

Dichlormethylchinoline, $C_9H_4N.CH_3.Cl_2$.

Dichlor-α-methylchinolin, Dichlorchinaldin, ist ein fester Körper von gelblicher Farbe, löst sich in Mineralsäuren, das Pikrat krystallisirt in Nadeln, das hochgelbe Chromat schmilzt bei 46°, siedet unzersetzt bei 300°.

Dichlor-o-methylchinolin bildet weisse Nadeln vom Schmelzpunkt 275°.

Trichlormethylchinoline, $C_9H_3N.CH_3.Cl_3$.

α-β-γ-Trichlor-o-methylchinolin krystallisirt in feinen, langen, farblosen Nadeln vom Schmelzpunkt 111 bis 112,5°. Mit Wasserdämpfen ist es leicht flüchtig, riecht süsslich chinolinartig; in concentrirter Salzsäure löslich, wird es durch Wasser wieder gefällt.

α-β-γ-Trichlor-p-methylchinolin krystallisirt in langen Nadeln vom Schmelzpunkt 134°, löst sich in concentrirten Säuren und wird durch Wasser wieder gefällt, addirt nicht Jodmethyl. Mit Wasserdämpfen ist es flüchtig und riecht chinolinartig.

Chlordimethylchinolin, $C_9H_4N(CH_3)_2Cl$.

α-Chlor-β-γ-dimethylchinolin schmilzt bei 131°, ist mit Wasserdämpfen flüchtig. Das Platindoppelsalz enthält 4 Mol. Krystallwasser.

Chlortrimethylchinolin, $C_9H_3N(CH_3)_3Cl$.

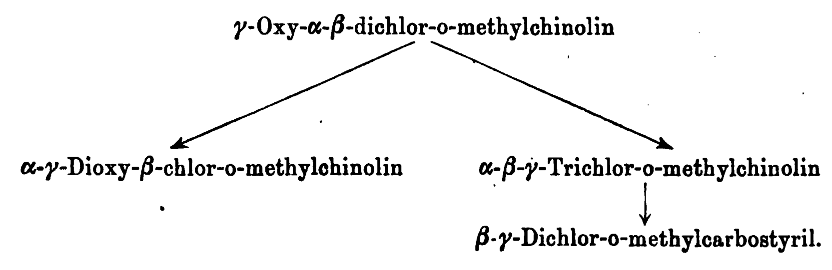
γ-Chlor-o-p-α-trimethylchinolin, γ-Chlor-o-p-dimethylchinaldin, schmilzt bei 114°, siedet unzersetzt bei 297 bis 298° und ist sublimirbar. Es bildet centimeterlange, flache Prismen, löst sich schon in verdünnten Säuren.

---

[1]) Rügheimer u. Hoffmann, B. 17, 740; 18, 2979, 2985. — [2]) Knorr, A. 245, 357. Conrad u. Limpach, B. 21, 527.

Homologe Halogenoxychinoline.

Eine Reihe alkylirter Chloroxychinoline lässt sich nach der von Rügheimer aufgefundenen Methode darstellen. Es ist bereits früher erwähnt worden, dass bei der Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf im Benzolrest substituirte Malonanilsäuren bald homologe Trichlorchinoline, bald Dichloroxychinoline entstehen. So bildet sich aus Malon-p-toluidsäure oder malonsaurem p-Toluidin p-Methyl-α-β-γ-trichlorchinolin, während aus malonsaurem o-Toluidin als Hauptproduct o-Methyl-α-β-dichlor-γ-oxychinolin entsteht. Die grosse Reactionsfähigkeit der in α- und in γ-Stellung befindlichen Chloratome resp. Hydroxylgruppen in diesen Verbindungen gestattet, mit denselben ganz analoge Umwandlungen auszuführen, wie sie bei Besprechung des γ-Chlorcarbostyrils und α-γ-Dichlorchinolins beschrieben worden sind. So entsteht beim Erhitzen von α-β-γ-Trichlor-p-methylchinolin mit verdünnter Salzsäure β-γ-Dichlor-p-methylcarbostyril; α-β-Dichlor-γ-oxy-o-methylchinolin liefert, mit Phosphorpentachlorid erhitzt, α-β-γ-Trichlor-o-methylchinolin und dieses mit verdünnter Salzsäure β-γ-Dichlor-o-methylcarbostyril. Die Einwirkung von verdünnter Salzsäure auf γ-Oxy-α-β-dichlor-o-methylchinolin endlich führt zu dem α-γ-Dioxy-β-chlor-o-methylchinolin. Der genetische Zusammenhang dieser o-Methylchinolinderivate lässt sich durch folgende Tabelle veranschaulichen:



Es hat sich ein charakteristischer Unterschied zwischen den beiden isomeren Verbindungen:

α-β-Dichlor-γ-oxy-o-methylchinolin und
β-γ-Dichlor-o-methylcarbostyril ergeben.

Während ersteres beim Kochen mit kohlensauren Alkalien aus diesen Salzen Kohlensäure frei macht und als Alkalisalz in Lösung geht, verhält sich das letztere ganz wie Carbostyril, indem es sich in Aetzalkalilösungen unter Salzbildung löst und durch Kohlensäure wieder gefällt wird, dagegen in kohlensauren Alkalien unlöslich ist [1]).

[1]) Rügheimer u. Hoffmann, B. 17, 740; 18, 2979. Rügheimer, B. 18, 2975.

Aethylmalonsaures Anilin bildet, mit Phosphorpentachlorid erhitzt, α-Chlor-β-äthyl-γ-oxychinolin:

$$\text{Chinolinring mit OH (γ), } C_2H_5 \text{ (β), Cl (α), N}$$

Auch in diesem Körper wird das Chloratom leicht durch Hydroxyl ersetzt unter Bildung von β-Aethyl-γ-oxycarbostyril. Aethylmalonsaures o-Toluidin liefert in ganz analoger Weise α-Chlor-β-äthyl-γ-oxy-o-methylchinolin, aus welchem verdünnte Salzsäure das entsprechende γ-Oxycarbostyrilderivat entstehen lässt[1]).

Ein in p-Stellung methoxylirtes Chlorchinaldin bildet sich bei der Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf p-Methoxy-γ-oxychinaldin[2]).

Ein β-Brom-γ-methylcarbostyril entsteht beim Erhitzen des Bromacetessigsäureanilids, $CH_3.CO.CHBr.CO.NH.C_6H_5$, mit wasserentziehenden Mitteln. Die Reaction verläuft ganz in derselben Weise wie die Synthese des γ-Methylcarbostyrils aus Acetessigsäureanilid[3]):

$$C_6H_5\left<\begin{matrix} CO.CH_3 \\ \quad CHBr \\ \quad | \\ \quad CO \\ NH \end{matrix}\right. = C_6H_4\left<\begin{matrix} C.CH_3 \\ \quad CBr \\ \quad | \\ \quad COH \\ N \end{matrix}\right. + H_2O.$$

Endlich ist noch ein Tribromoxychinaldin und ein Tribromoxylepidin zu erwähnen. Ersteres entsteht bei der Einwirkung von Bromwasser auf γ-Oxychinaldin[4]); das letztere bildet sich auf dieselbe Weise aus Cinchonin und aus Cinchen. Das Cinchen, $C_{19}H_{20}N_2$, ist eine Base, welche man aus Cinchonin, $C_{19}H_{22}N_2O$, in der Art erhält, dass man dasselbe zunächst mit Phosphorpentachlorid behandelt und das dabei entstehende Cinchoninchlorid, $C_{19}H_{21}N_2Cl$, mit alkoholischem Kali kocht[5]).

Chloroxychinoline.

γ-Chlor-p-oxy-α-methylchinolin, γ-Chlor-p-oxychinaldin, ist nur in seinem Methyläther bekannt. Derselbe krystallisirt in weissen, seideglänzenden Prismen vom Schmelzpunkt 100°, er siedet bei 295 bis 302° und löst sich leicht in verdünnten Säuren.

α-Chlor-β-äthyl-γ-oxychinolin, $C_9H_4N.Cl.C_2H_5.OH$, krystallisirt in farblosen, bei 248° schmelzenden Nadeln.

α-Chlor-β-äthyl-γ-oxy-o-methylchinolin, $C_9H_3N.Cl.C_2H_5.OH.CH_3$, bildet lange, seideglänzende Nadeln vom Schmelzpunkt 225 bis 225,5°.

---

1) Rügheimer u. Schramm, B. 20, 1235; 21, 299. — 2) Conrad u. Limpach, B. 21, 1651. — 3) Knorr u. Antrick, B. 17, 2874. Knorr, A. 236, 69. — 4) Conrad u. Limpach, B. 20, 950. — 5) Comstock u. Königs, B. 17, 1991.

Chlordioxymethylchinoline, $C_9H_3N.Cl.(OH)_2.CH_3$.

β-Chlor-α-γ-dioxy-o-methylchinolin, β-Chlor-γ-oxy-o-methylcarbostyril, bildet grosse Blätter oder tafelförmige Krystalle vom Schmelzpunkt 276 bis 277°.

β-Chlor-α-γ-dioxy-p-methylchinolin, β-Chlor-γ-oxy-p-methylcarbostyril. Der γ-Monoäthyläther schmilzt bei 225 bis 230°, der Diäthyläther bildet lange, farblose Nadeln vom Schmelzpunkt 70,5 bis 71,5°.

Dichloroxymethylchinoline, $C_9H_3N.Cl_2.OH.CH_3$.

α-β-Dichlor-γ-oxy-o-methylchinolin bildet kleine compacte Nadeln vom Schmelzpunkt 245°.

β-γ-Dichlor-α-oxy-o-methylchinolin, β-γ-Dichlor-o-methylcarbostyril, krystallisirt und sublimirt in Nadeln vom Schmelzpunkt 287 bis 288°.

β-γ-Dichlor-α-oxy-p-methylchinolin, β-γ-Dichlor-p-methylcarbostyril, bildet feine Nädelchen vom Schmelzpunkt 290 bis 292°, löst sich in concentrirten Säuren und wird durch Wasser wieder gefällt. Mit Schwefelsäure und salpetriger Säure entsteht ein in langen, citronengelben Nadeln vom Schmelzpunkt 186° krystallisirendes Dinitroproduct.

Bromoxymethylchinolin, $C_9H_4N.Br.OH.CH_3$.

β-Brom-α-oxy-γ-methylchinolin, β-Brom-γ-methylcarbostyril, krystallisirt in feinen, seideglänzenden, verfilzten Nadeln vom Schmelzpunkt 258°.

Tribromoxymethylchinoline, $C_9H_2N.Br_3.OH.CH_3$.

Tribrom-γ-oxy-α-methylchinolin, Tribrom-γ-oxychinaldin, schmilzt bei 275°.

Tribrom-?-oxy-γ-methylchinolin, Tribromoxylepidin, krystallisirt und sublimirt in wolligen Kryställchen, die bei 280° noch nicht schmelzen, löst sich nicht in verdünnten Säuren.

Homologe Nitro- und Amidochinoline.

Ein Nitrochlorchinaldin entsteht aus dem oben beschriebenen β-Nitro-γ-oxychinaldin durch Erhitzen mit Phosphorpentachlorid. Wenn man das Nitrochlorchinaldin mit alkoholischem Ammoniak bei 180 bis 200° digerirt, so findet Ersatz des Chloratoms durch die Amidogruppe statt und es entsteht β-Nitro-γ-amidochinaldin, welches durch Reduction mit Zinn und Salzsäure in β-γ-Diamidochinaldin übergeht [1]).

Ein in der Amidogruppe phenylirtes Trimethylamidochinolin bildet sich beim Erhitzen von o-p-Dimethyl-γ-chlorchinaldin mit Anilin [2]).

β-Nitro-γ-chlor-α-methylchinolin, β-Nitro-γ-chlorchinaldin, $C_9H_4N.NO_2.Cl.CH_3$, ist gelb gefärbt, schmilzt bei 93 bis 94°, seine Dämpfe wirken beizend.

β-Nitro-γ-amido-α-methylchinolin, β-Nitro-γ-amidochinaldin,

---

[1]) Conrad, Epstein u. Eckhardt, B. 21, 1981. — [2]) Conrad u. Limpach, B. 21, 528.

$C_9H_4N.NO_2.NH_2.CH_3$, krystallisirt in feinen, hellgelben Nadeln vom Schmelzpunkt 201⁰.

β-γ-Diamido-α-methylchinolin, β-γ-Diamidochinaldin, $C_9H_4N.(NH_2)_2.CH_3$, ist nicht näher beschrieben worden.

γ-Phenylamido-o-p-α-trimethylchinolin, γ-Phenylamido-o-p-dimethylchinaldin, $C_9H_3.C_6H_5NH.(CH_3)_3$, bildet farblose, durchwachsene, säulenförmige Prismen vom Schmelzpunkt 150⁰.

Tri- und Tetraalkylchinoline.

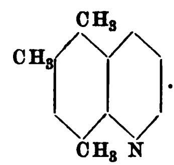
Von den durch Alkylreste mehrfach substituirten Chinolinen sind einige Tri- und Tetramethylchinoline und mehrere Dimethyläthylchinoline bekannt.

Das gesammte chemische Verhalten dieser Verbindungen ist von dem des Chinolins nicht wesentlich verschieden, es ist nur mit dem Steigen des Moleculargewichts eine geringe Abnahme der basischen Eigenschaften zu bemerken. Die Trimethylchinoline sind noch grösstentheils bei gewöhnlicher Temperatur flüssig, während die höher substituirten Basen feste, krystallinische Substanzen darstellen.

Zur Gewinnung der in Rede stehenden Verbindungen lassen sich die bekannten Chinolin- und Chinaldinsynthesen verwenden, wenn man an Stelle der einfachsten Ausgangsmaterialien deren Alkylderivate anwendet.

So entsteht:

1. Nach der Skraup'schen Methode aus dem Pseudocumidin der Formel $C_6H_2.\overset{1}{C}H_3.\overset{2}{C}H_3.\overset{4}{C}H_3.\overset{5}{N}H_2$ das o-p-ana-Trimethylchinolin [1]):



2. Die Anwendung der Döbner-Miller'schen Synthese (Anilin, Acetaldehyd und Salzsäure) auf Di- und Trimethylaniline führt zu Di- und Trimethylchinaldinen. Es sind auf diese Weise die folgenden Verbindungen dargestellt worden [2]):

Aus o-Xylidin, $C_6H_3.\overset{1}{C}H_3.\overset{2}{C}H_3.\overset{3}{N}H_2$ . . . . . o-m-Dimethylchinaldin,

„ as-Metaxylidin, $C_6H_3.\overset{1}{C}H_3.\overset{3}{C}H_3.\overset{4}{N}H_2$ . . o-p-Dimethylchinaldin,

„ Pseudocumidin, $C_6H_2.\overset{1}{C}H_3.\overset{2}{C}H_3.\overset{4}{C}H_3.\overset{5}{N}H_2$ o-p-ana-Trimethylchinaldin.

Diese substituirten Chinaldine zeigen noch dieselben charakteristischen Eigenschaften, durch welche sich das Chinaldin vor den anderen

---

[1]) Behrend, B. 18, 376. — [2]) Behrend, B. 17, 653. Merz, B. 17, 1158. Döbner u. v. Miller, B. 17, 1710. Panajotow, B. 20, 32.

Methylchinolinen auszeichnet; so besitzen sie namentlich die Fähigkeit, mit Aldehyden unter Wasseraustritt in Reaction zu treten.

3. Es ist früher erläutert worden, dass bei Anwendung höherer Aldehyde an Stelle des Acetaldehyds die Döbner-Miller'sche Synthese zu α-β-Dialkylchinolinen führt. Nimmt man gleichzeitig an Stelle des Anilins Toluidin, so entstehen Trialkylchinoline, welche zwei Substituenten in α- resp. β-Stellung, den dritten im Benzolkern enthalten. Es sind so aus Propionaldehyd und Salzsäure mit den drei Toluidinen drei Dimethyläthylchinoline erhalten worden[1]).

4. Die früher besprochene Beyer'sche Synthese des α-γ-Dimethylchinolins aus Anilin, Acetaldehyd und Aceton resp. Anilin und Acetylaceton lässt sich nach zwei verschiedenen Richtungen hin erweitern und zur Gewinnung höher substituirter Chinoline verwenden. Erstens kann man an Stelle des Anilins Toluidin anwenden und erhält alsdann Trimethylchinoline[2]). Zweitens kann man an Stelle des Acetylacetons, $CH_3.CO.CH_2.CO.CH_3$, ein in der CH_2-Gruppe alkylirtes Acetylaceton zur Reaction bringen. Solche Körper lassen sich leicht in der Weise darstellen, dass man auf das Acetylaceton mit Natrium und Jodalkyl einwirkt. Es entsteht so z. B. das methylirte Product, welches mit Anilin in folgender Weise reagirt:

$$C_6H_5 \diagdown NH_2 + \begin{matrix} CO.CH_3 \\ \diagdown CH.CH_3 \\ | \\ CO.CH_3 \end{matrix} = C_6H_4 \begin{matrix} C.CH_3 \\ C.CH_3 \\ | \\ C.CH_3 \\ N \end{matrix} + 2H_2O.$$

Man erhält also α-β-γ-Trimethylchinolin[3]).

5. Nach der Engler-Riehm'schen Methode (Einwirkung von 2 Mol. Aceton auf 1 Mol. Anilin) bildet sich aus Aceton und m-Xylidin ein Tetramethylchinolin[4]). Es ist ungewiss, ob in diesem Körper die zwei im Benzolkern befindlichen Methylgruppen sich in m-p- oder in p-ana-Stellung befinden. Der Verbindung kommt also eine der beiden folgenden Formeln zu:

CH₃ CH₃ / CH₃ — (Chinolinring) — CH₃, N oder CH₃ / CH₃, CH₃ — (Chinolinring) — CH₃, N.

Endlich ist ein Tetramethylchinolin von unbekannter Constitution aus dem Rohchinaldin isolirt worden[5]).

[1]) Harz, B. 18, 3384. — [2]) Pfitzinger, J. 32, 240; 38, 40. Combes, C. 106, 142. — [3]) Combes, C. 106, 142. — [4]) Levin u. Riehm, B. 19, 1394. — [5]) Einhorn, B. 18, 3144.

Trimethylchinoline, $C_9H_4N(CH_3)_3$.

α-β-γ-Trimethylchinolin schmilzt bei 65° und siedet bei 285°. Das Platindoppelsalz schmilzt bei 215°.

α-γ-o-Trimethylchinolin siedet bei 280°; das Platindoppelsalz zerfällt ohne zu schmelzen bei 255 bis 260°.

α-γ-p-Trimethylchinolin krystallisirt mit Wasser in farblosen Nadeln vom Schmelzpunkt 63 bis 64°; im Exsiccator entweicht das Krystallwasser. Wasserfrei siedet es bei 277 bis 278° und erstarrt zu grossen, tafelförmigen Krystallen. Das Platindoppelsalz krystallisirt mit 2 Mol. Wasser, das Jodmethylat mit 1 Mol. Wasser in Nadeln vom Schmelzpunkt 225°.

o-m-α-Trimethylchinolin, o-m-Dimethylchinaldin, ist krystallinisch; Schmelzpunkt 69 bis 70°.

o-p-α-Trimethylchinolin, o-p-Dimethylchinaldin, krystallisirt aus Alkohol in Blättchen, aus Ligroin in monoklinen Prismen, schmilzt bei 46° und siedet bei 260°. Es ist mit Wasserdampf leicht flüchtig und giebt gut krystallisirende Salze. Das Sulfat enthält 1 Mol. Krystallwasser, das Platindoppelsalz enthält 2 Mol. Wasser. Das Pikrat bildet lange, gelbe Nadeln vom Schmelzpunkt 185°. Das Jodmethylat bildet kleine, gelbe Nadeln, die 1 Mol. Wasser enthalten. Mit Salpeterschwefelsäure entsteht ein Mononitroproduct vom Schmelzpunkt 92°, in langen, weissen Nadeln krystallisirend. Der daraus erhaltene Amidokörper bildet gelbliche Blättchen. Die Monosulfosäure krystallisirt in gelben Nadeln, welche oberhalb 260° schmelzen. Bei der Einwirkung von Chloral auf Dimethylchinaldin entsteht das o-p-Dimethyl-α-trichlorallylchinolin, $C_9H_4N(CH_3)_2CH:CH.CCl_3$, welches bei 108° schmelzende, kleine Nadeln bildet und mit Kaliumcarbonat gekocht in o-p-Dimethyl-α-chinolinacrylsäure übergeht. Letztere bildet kleine, gelbliche Nädelchen, die sich bei 180° zersetzen; bei 210° tritt Schmelzung ein.

o-p-ana-Trimethylchinolin schmilzt bei 42 bis 43°, siedet bei 285 bis 287°. Das Platindoppelsalz bildet orangerothe Nadeln mit 2 Mol. Krystallwasser.

Tetramethylchinoline, $C_9H_3N.(CH_3)_4$.

o-p-ana-α-Tetramethylchinolin, o-p-ana-Trimethylchinaldin, erstarrt bei + 20° zu einer Krystallmasse; siedet bei 297 bis 300°. Das Chromat bildet lange, goldgelbe Nadeln.

α-γ-p-?-Tetramethylchinolin bildet rein weisse, tafelförmige Krystalle vom Schmelzpunkt 84°, Siedepunkt 284 bis 285°. Das saure Sulfat bildet lange, rein weisse, feine Nadeln, die sich bei 235° theilweise zersetzen. bei 243° schmelzen. Das saure Chromat krystallisirt in dunkel orangegelben, langen Nadeln.

?-Tetramethylchinolin (aus Rohchinaldin) siedet bei 265 bis 273°. Mit Chromylchlorid bildet es den Trimethylchinolinaldehyd, $C_9H_3N(CH_3)_3CHO$, welcher mit 3 Mol. Wasser in Nadeln krystallisirt, die wasserfrei bei 101,5° schmelzen. Das Oxim schmilzt bei 203°, das Hydrazon bei 207°. Die daraus durch Oxydation entstehende Säure hat den Schmelzpunkt 224° und krystallisirt in Nadeln.

Dimethyläthylchinoline, $C_9H_4N(CH_3)_2C_2H_5$.

α-Aethyl-β-o-dimethylchinolin krystallisirt in centimeterdicken, monoklinen Formen; schmilzt bei 44°, siedet bei 279 bis 280°. Das Pikrat bildet gelbe Blättchen vom Schmelzpunkt 187°. Das Jodmethylat krystallisirt mit 2 Mol. Wasser in weissen Nadeln.

α-**Aethyl-β-m-dimethylchinolin** krystallisirt in rhombischen Blättchen vom Schmelzpunkt 40 bis 41⁰, siedet bei 288 bis 292⁰. Das **Pikrat** bildet gelbe Nadeln vom Schmelzpunkt 219 bis 220⁰. Das **Platindoppelsalz** enthält 2 Mol. Wasser, das **Jodmethylat** krystallisirt mit 1 Mol. Wasser in gelben Nadeln.

α-**Aethyl-β-p-dimethylchinolin** ist schneeweiss, schmilzt bei 54⁰ und siedet bei 287 bis 288⁰. Das **Pikrat** bildet gelbe Nädelchen vom Schmelzpunkt 177⁰; das **Platindoppelsalz** krystallisirt mit 2 Mol. Wasser in plattgedrückten, orangerothen Nadeln. Das **Jodmethylat** bildet monokline, honiggelbe Nadeln, die 1 Mol. Krystallwasser enthalten und getrocknet bei 218⁰ schmelzen. Das **Jodäthylat** krystallisirt mit $\frac{1}{2}$ Mol. Wasser und schmilzt bei 112 bis 114⁰. Beim Bromiren entsteht zunächst ein Dibromadditionsproduct, welches beim Erhitzen in ein **Dibromsubstitutionsproduct** übergeht. Letzteres bildet schneeweisse Nadeln vom Schmelzpunkt 143 bis 144⁰. Die **Aethyldimethylchinolinsulfosäure**, mit rauchender Schwefelsäure dargestellt, bildet gelbliche, dicke, rhombische Krystalle, die oberhalb 290⁰ schmelzen. Beim Schmelzen mit Kali entsteht ein **Aethyldimethyloxychinolin**, Krystalle vom Schmelzpunkt 45⁰ und dem Siedepunkt 312 bis 316⁰. Mit Salpeterschwefelsäure bildet das Aethyldimethylchinolin ein **Mononitroproduct**, das gelbliche, trikline, bei 109⁰ schmelzende Krystalle bildet. Das **Platindoppelsalz** enthält 2 Mol. Krystallwasser. Der durch Reduction der Nitroverbindung entstehende **Amidokörper** krystallisirt in Blättchen, Prismen und Nadeln und schmilzt bei 148 bis 149⁰.

Homologe Oxychinolinaldehyde.

Die in der Benzolreihe so allgemein anwendbare Tiemann'sche Synthese von Oxyaldehyden, welche in der Einwirkung von Chloroform und Alkali auf die Phenole besteht, ist in der Chinolinreihe auch in einigen Fällen mit Erfolg ausgeführt worden. In das γ-Oxychinaldin und das γ-Oxy-o-p-ana-trimethylchinaldin ist auf diese Weise die Aldehydgruppe eingeführt worden, und zwar tritt dieselbe bei diesen Körpern in die β-Stellung, also wie in der Benzolreihe in die Orthostellung zur Hydroxylgruppe [1]). Die beiden Aldehyde besitzen daher die folgenden Formeln:

OH
CHO
CH_3
N

α-Methyl-γ-oxy-β-chinolinaldehyd

CH_3 OH
CH_3 CHO
CH_3
CH_3 N

α-o-p-ana-Tetramethyl-γ-oxy-β-chinolinaldehyd

[1]) Conrad u. Limpach, B. 21, 1972, 1976.

Aus Oxychinolinen, welche die Hydroxylgruppe im Benzolkern enthalten, scheinen keine Oxyaldehyde erhältlich zu sein. Lässt man Chloroform auf o-Oxychinolinnatrium einwirken, so entsteht ein Trichinolylmethanderivat, das sogenannte Chinoleukaurin [1]:

$$CH \begin{cases} C_9H_5N.OH \\ C_9H_5N.OH. \\ C_9H_5N.OH \end{cases}$$

Bei der Oxydation gehen diese Aldehyde in die entsprechenden Oxycarbonsäuren über. Sie reagiren, wie alle Aldehyde, mit Phenylhydrazin unter Bildung von Hydrazonen.

α-Methyl-γ-oxy-β-chinolinaldehyd, γ-Oxy-β-chinaldinaldehyd. $C_9H_4N.CH_3.OH.CHO$, krystallisirt in hellgelben, durchsichtigen Blättchen vom Schmelzpunkt 273°. Das Platindoppelsalz schmilzt bei 215 bis 220°. Als Nebenproduct bei der Darstellung des Aldehyds bildet sich das Tri-γ-oxychinaldylmethan, $CH \begin{cases} C_9H_4N.CH_3.OH \\ C_9H_4N.CH_3.OH \\ C_9H_4N.CH_3.OH \end{cases}$, vom Schmelzpunkt 192°.

α-o-p-ana-Tetramethyl-γ-oxy-β-chinolinaldehyd, o-p-ana-Trimethyl-γ-oxy-β-chinaldinaldehyd, $C_9HN.(CH_3)_4.OH.CHO$, ist nicht näher beschrieben worden.

Derivate der Chinolincarbonsäuren.

Cinchonindi- und -trisulfosäure.

Während es bisher nicht gelungen ist, mehr als zwei Sulfogruppen in das Chinolin selbst einzuführen, lässt sich durch Erhitzen der Tetrahydrocinchoninsäure mit Schwefelsäure eine Di- und Trisulfocinchoninsäure darstellen. Es findet also ein Eintritt von zwei resp. drei Sulfogruppen in die Chinolinmolekel statt unter gleichzeitiger Abspaltung der vier addirten Wasserstoffatome [2]. Eine derartige oxydirende Wirkung der Schwefelsäure ist in der Pyridin- und Chinolinreihe mehrfach beobachtet worden.

Die Cinchonindisulfosäure lässt sich auch durch energisches Sulfuriren von Monosulfocinchoninsäure erhalten [3]. Die Stellungen der Sulfogruppen in diesen Säuren sind bisher nicht ermittelt worden.

Disulfo-γ-chinolincarbonsäure, Disulfocinchoninsäure, $C_9H_4N(SO_3H)_2CO_2H$.

Trisulfo-γ-chinolincarbonsäure, Trisulfocinchoninsäure, $C_9H_3N.(SO_3H)_3CO_2H$.

Diese beiden Verbindungen sind nicht näher beschrieben worden.

---

[1]) Lippmann u. Fleissner, B. 19, 2471. — [2]) Weidel, M. 3, 74. — [3]) Weidel, M. 1, 868.

Dioxychinolincarbonsäuren.

Eine Dioxychinolincarbonsäure bildet sich im thierischen Organismus aus o-Oxy-n-methyltetrahydrochinolincarbonsäure [1]).

Der Ester einer zweiten in diese Classe gehörigen Säure bildet sich auf folgende Weise: o-Nitrobenzoylchlorid und Natriummalonsäureester vereinigen sich leicht nach der Gleichung:

$$C_6H_4\begin{cases}COCl\\NO_2\end{cases} + CHNa\begin{cases}CO_2C_2H_5\\CO_2C_2H_5\end{cases} = NaCl + C_6H_4\begin{cases}CO.CH\begin{cases}CO_2C_2H_5\\CO_2C_2H_5\end{cases}\\NO_2\end{cases}$$

Der so entstehende o-Nitrobenzoylmalonsäureester erleidet bei der Einwirkung von Salzsäure und Zinkblech in der Kälte eine Umwandlung in folgendem Sinne:

$$C_6H_4\begin{cases}CO\text{—}CH.CO_2C_2H_5\\ \qquad\quad | \\ \qquad\quad CO_2C_2H_5\\NO_2\end{cases} + 3\,H_2 = C_6H_4\begin{cases}C.OH\\ \qquad C.CO_2C_2H_5\\ \qquad | \\ \qquad COC_2H_5\\N\end{cases} + 3\,H_2O;$$

das heisst, es entsteht ein α-Aethoxy-γ-oxy-β-chinolincarbonsäureäthyläther.

Lässt man die Reduction des o-Nitrobenzoylmalonsäureesters mit Zinkstaub und Salzsäure oder Essigsäure in der Hitze vor sich gehen, so bildet sich neben dem erwähnten Säureester durch theilweise Verseifung die freie Aethoxyoxychinolincarbonsäure und Dioxychinolincarbonsäure, welche jedoch aus dem Reactionsgemisch nicht isolirt worden sind [2]).

α-Aethoxy-γ-oxy-β-chinolincarbonsäureäthyläther, $C_9H_4N.OC_2H_5.OH.CO_2C_2H_5$, stellt farblose, kleine, bei 107° schmelzende Nadeln dar; seine Lösungen werden durch Eisenchlorid violett gefärbt.

o-?-Dioxychinolincarbonsäure, $C_9H_4N(OH)_2CO_2H$, bildet rhombische Nadeln oder Prismen vom Schmelzpunkt 254 bis 255°.

Nitrooxychinolincarbonsäuren.

Wird das Nitrat der o-Oxychinolincarbonsäure, welche durch flüssige Kohlensäure aus dem o-Oxychinolin gewonnen wird, mit Eisessig auf dem Wasserbade digerirt, so tritt die Nitrogruppe in den Chinolinkern

[1]) Królikowski u. Nencki, M. 9, 208. — [2]) Bischoff, B. 22, 386.

ein und es bildet sich eine Mononitro-o-oxychinolincarbonsäure [1]). Ein höheres Homologes dieser Säure entsteht beim Erwärmen von o-p-ana-Trimethyl-γ-oxychinaldin mit Salpetersäure. Es tritt dabei eine Nitrogruppe in die β-Stellung und gleichzeitig findet die Ueberführung einer der im Benzolkern befindlichen Methylgruppen in die Carboxylgruppe statt. Es entsteht also eine Trimethyl-β-nitro-γ-oxychinolincarbonsäure von folgender Constitution [2]):

```
                      COH
                     / \\
CO2H\               /    CNO2
CH3 —C6H                 |      .
CH3 /               \    CCH3
                     \ //
                      N
```

Nitro-o-oxychinolincarbonsäure, $C_9H_4N(NO_2)(OH)CO_2H$, krystallisirt in gelben, glasglänzenden Nadeln, löst sich in concentrirter Salzsäure, geht jedoch keine Verbindung mit Säuren ein.

β-Nitro-γ-oxytrimethylchinolincarbonsäure, β-Nitro-γ-oxydimethylchinaldincarbonsäure, $C_9HN.(NO_2)(OH)(CH_3)_3\,CO_2H$, bildet ein feines, weisses Pulver, das Natronsalz krystallisirt in langen, atlasglänzenden, schwach gelb gefärbten Nadeln, die 1 Mol. Krystallwasser enthalten.

Bromoxychinolincarbonsäure.

Wird o-Oxychinolincarbonsäure der Einwirkung von Brom ausgesetzt, so bildet sich erstens das bereits früher beschriebene Dibrom-o-oxychinolin und daneben eine Monobromoxychinolincarbonsäure. Wendet man gleiche Molekeln Brom und Oxysäure an, so entsteht nur die bromirte Oxysäure [3]).

?-Brom-o-oxychinolincarbonsäure, $C_9H_4N.Br.(OH).CO_2H$, bildet verfilzte, citronengelbe Nadeln vom Schmelzpunkt 233 bis 235°. Das Chlorhydrat krystallisirt in tafelförmigen Krystallen, es wird durch Wasser zerlegt.

Methyl- und Phenyloxychinolincarbonsäuren.

Die Alkyloxychinolincarbonsäuren lassen sich nach denselben Methoden darstellen wie die Oxychinolincarbonsäuren selbst. So entsteht durch Einwirkung von flüssiger Kohlensäure auf o-Oxychinaldin eine o-Oxychinaldincarbonsäure [4]).

Eine zweite mit dieser isomere Säure bildet sich, wenn man den im Früheren beschriebenen γ-Oxy-β-chinaldinaldehyd:

---

[1]) Schmitt u. Engelmann, B. 20, 2693. — [2]) Conrad u. Limpach, B. 21, 530. — [3]) Schmitt u. Engelmann, B. 20, 2694. — [4]) König, B. 21, 883.

$$\text{(Chinolinring mit OH in }\gamma\text{, CHO in }\beta\text{, } CH_3 \text{ in }\alpha\text{-Stellung)}$$

mit alkalischer Kaliumpermanganatlösung oxydirt, wobei ein glatter Ersatz der Aldehydgruppe durch die Carboxylgruppe stattfindet, ohne dass die in α-Stellung befindliche Methylgruppe angegriffen wird. Es entsteht also die γ-Oxy-β-chinaldincarbonsäure [1]):

$$\text{(Chinolinring mit OH in }\gamma\text{, } CO_2H \text{ in }\beta\text{, } CH_3 \text{ in }\alpha\text{-Stellung)}$$

Zur Darstellung von im Benzolkern beliebig substituirten γ-Oxy-α-phenyl-β-chinolincarbonsäureäthern dient die bereits ausführlich beschriebene Just'sche Methode. Es ist nach derselben jedoch bis jetzt nur das einfachste mögliche Product, der γ-Oxy-α-phenyl-β-chinolincarbonsäureester selbst dargestellt worden. Der zu seiner Synthese führende Process lässt sich durch folgende Gleichungen veranschaulichen [2]):

$$\text{I.}\quad \begin{matrix} N.C_6H_5 \\ \| \\ CCl \\ | \\ C_6H_5 \end{matrix} + NaCH\begin{matrix} CO_2C_2H_5 \\ CO_2C_2H_5 \end{matrix} = \begin{matrix} N.C_6H_5 \\ \| \\ C.CH\begin{matrix} CO_2C_2H_5 \\ CO_2C_2H_5 \end{matrix} \\ | \\ C_6H_5 \end{matrix} + NaCl$$

Benzanilidimidchlorid + Natriummalonsäureester — Anilbenzenylmalonsäureester

$$\text{II.}\quad C_6H_5\begin{matrix} CO_2C_2H_5 \\ CH.CO_2C_2H_5 \\ | \\ C.C_6H_5 \end{matrix}\!\!\!\!\!\!\! \diagdown_{N} = C_6H_4\begin{matrix} COH \\ C.CO_2C_2H_5 \\ | \\ C.C_6H_5 \end{matrix}\!\!\!\!\!\!\! \diagdown_{N} + C_2H_5OH.$$

γ-Oxy-α-phenyl-β-chinolincarbonsäureester

Zwei im Benzolkern und zwar in o- und p-Stellung methoxylirte α-Phenylcinchoninsäuren sind nach der Döbner'schen Methode zur Gewinnung von substituirten Cinchoninsäuren aus o- resp. p-Anisidin mit Brenztraubensäure und Benzaldehyd gewonnen worden [3]). Beim Erhitzen gehen diese Säuren in methoxylirte α-Phenylchinoline über.

γ-Oxy-α-methylchinolin-β-carbonsäure, $C_9H_4N(OH)(CH_3)CO_2H$, schmilzt bei 245° unter Kohlensäureabspaltung. Das Ammonsalz giebt mit Eisenchlorid eine rothe Färbung.

---

[1]) Conrad u. Limpach, B. **21**, 1975. — [2]) Just, B. **18**, 2632; **19**, 1462. — [3]) Döbner, A. **249**, 104, 107.

o-Oxy-α-methylchinolincarbonsäure, o-Oxychinaldincarbonsäure, $C_9H_4N(OH)(CH_3)CO_2H$, krystallisirt mit 1 Mol. Wasser in langen, goldgelben Nadeln, schmilzt bei 207° unter Kohlensäureentwickelung.

γ-Oxy-α-phenyl-β-chinolincarbonsäure, $C_9H_4N(OH)(C_6H_5)CO_2H$, schmilzt bei 232°, der Aethyläther schmilzt bei 262°.

o-Methoxy-α-phenyl-γ-chinolincarbonsäure, o-Methoxy-α-phenylcinchoninsäure, $C_9H_4N(OCH_3)(C_6H_5)CO_2H$, bildet citronengelbe Nadeln vom Schmelzpunkt 216°; das Bleisalz krystallisirt mit 1 Mol. Wasser.

p-Methoxy-α-phenyl-γ-chinolincarbonsäure, p-Methoxy-α-phenylcinchoninsäure, α-Phenylchininsäure, $C_9H_4N.(OCH_3)(C_6H_5)CO_2H$, krystallisirt in farblosen, glänzenden, bei 237° schmelzenden Nadeln; ihre alkoholische Lösung fluorescirt blau (wie Chininsäure), das Platindoppelsalz bildet orangerothe Krystalle.

Dialkyl-, Trialkyl- und Alkylphenylchinolincarbonsäuren.

Zur Darstellung der höheren homologen Chinolincarbonsäuren lassen sich zwei verschiedene Wege einschlagen. Der erstere besteht in der partiellen Oxydation der Seitenketten in polyalkylirten Chinolinen. Es ist früher die Regel aufgestellt worden, dass bei gleicher Länge der Seitenketten die in α-Stellung befindlichen Alkyle am leichtesten der Oxydation anheimfallen, doch findet sich dieselbe bei den höheren Alkylchinolinen nicht bestätigt, so bildet sich beim Behandeln der Verbindung:

CH_3 — CH_3 — CH_3 — N

die o-Methylchinaldin-p-carbonsäure [1]):

CO_2H — CH_3 — CH_3 — N,

während aus p-β-Dimethyl-α-äthylchinolin die folgende Säure entsteht:

CH_3 — CO_2H — C_2H_5 — N

α-Aethyl-p-methyl-β-chinolincarbonsäure [2]).

Das zweite Verfahren zur Darstellung der in Rede stehenden Verbindungen ist das folgende. Die Döbner'sche Methode zur Gewinnung von α-Alkylcinchoninsäuren aus Anilin, Brenztraubensäure und einem

[1]) Panajotow, B. 20, 38. — [2]) Harz, B. 18, 3392.

beliebigen Aldehyd ist bei Besprechung der monoalkylirten Chinolincarbonsäuren ausführlich dargelegt worden. Wendet man bei dieser Reaction an Stelle des Anilins Toluidin an, so entstehen Dialkylcinchoninsäuren. Es sind in dieser Weise aus o- resp. p-Toluidin, Brenztraubensäure und Benzaldehyd o-Methyl- und p-Methyl-α-phenylcinchoninsäure dargestellt worden. Die Gleichung, nach welcher sich diese Körper bilden, ist die folgende[1]:

$$CH_3.C_6H_4\left\langle{NH_2}\right. + \begin{matrix} OCCO_2H \\ CH_3 \end{matrix} + OCH.C_6H_5 = CH_3.C_6H_3\left\langle\begin{matrix} C.CO_2H \\ CH \\ C.C_6H_5 \\ N \end{matrix}\right. + 2H_2O + H_2.$$

Eine zweite Methode zur Gewinnung von α-Alkylcinchoninsäuren, welche auch schon früher erörtert wurde, besteht in der Einwirkung von Ketonen auf Isatinsäure. Auch diese Reaction lässt sich zur Darstellung von disubstituirten Cinchoninsäuren nach zwei Richtungen hin erweitern:

Erstens kann man an Stelle der Isatinsäure im Benzolkern alkylirte Isatinsäuren verwenden, so entsteht aus p-Methylisatinsäure und Aceton α-p-Dimethylcinchoninsäure:

$$CH_3.C_6H_3\left\langle\begin{matrix} CO.CO_2H \\ NH_2 \end{matrix}\right. + \begin{matrix} CH_3 \\ CO.CH_3 \end{matrix} = CH_3.C_6H_3\left\langle\begin{matrix} C.CO_2H \\ CH \\ C.CH_3 \\ N \end{matrix}\right. + 2H_2O.$$

An Stelle des Acetons resp. Acetophenons kann man aber zweitens höhere Ketone anwenden, wobei wiederum hervorzuheben ist, dass nur solche Ketone, welche eine Methylengruppe in der der Carbonylgruppe benachbarten Stellung enthalten, zu der Reaction zu verwenden sind. So entsteht aus Isatinsäure und Desoxybenzoïn, $C_6H_5.CH_2.CO.C_6H_5$, die α-β-Diphenylcinchoninsäure[2]:

$$C_6H_4\left\langle\begin{matrix} CO.CO_2H \\ NH_2 \end{matrix}\right. + \begin{matrix} CH_2.C_6H_5 \\ CO.C_6H_5 \end{matrix} = C_6H_4\left\langle\begin{matrix} C.CO_2H \\ C.C_6H_5 \\ C.C_6H_5 \\ N \end{matrix}\right. + 2H_2O.$$

Eine Trimethylchinolincarbonsäure ist aus dem im Rohchinaldin enthaltenen Tetramethylchinolin auf folgende Weise dargestellt worden. Mit Chromylchlorid behandelt, geht das Tetramethylchinolin in einen Trimethylchinolinaldehyd, $C_9H_3N(CH_3)_3CHO$, über, und dieser bildet unter dem Einfluss von ammoniakalischer Silberlösung die entsprechende Carbonsäure, $C_9H_3N(CH_3)_3CO_2H$, Trimethylchinolincarbonsäure[3].

[1]) Döbner u. Gieseke, A. 242, 295, 296. — [2]) Pfitzinger, J. 38, 582. — [3]) Einhorn, B. 18, 3145.

α-o-Dimethyl-p-chinolincarbonsäure, $C_9H_4N(CH_3)_2CO_2H$, krystallisirt in weissen, kleinen Nadeln, ist sublimirbar. Das Silbersalz enthält 1 Mol. Krystallwasser. Das Pikrat krystallisirt mit 1 Mol. Wasser in gelben Nadeln, die bei 221° schmelzen. Das Platindoppelsalz bildet orangegelbe Nadeln, die 4 Mol. Wasser enthalten.

α-p-Dimethyl-γ-chinolincarbonsäure, α-p-Dimethylcinchoninsäure $C_9H_4N(CH_3)_2CO_2H$, schmilzt bei 261°.

p-Methyl-α-äthyl-β-chinolincarbonsäure, $C_9H_4N.(CH_3)(C_2H_5)CO_2H$, krystallisirt mit 1 Mol. Wasser in bräunlichen, kurzen, triklinen Nadeln vom Schmelzpunkt 142 bis 143°. Das Baryumsalz krystallisirt mit $^1/_2$ Mol., das Natriumsalz mit 3 Mol. Wasser. Der Aethylester bildet Nadeln, er wird von Wasser schon bei gewöhnlicher Temperatur verseift.

o-Methyl-α-phenyl-γ-chinolincarbonsäure, o-Methyl-α-phenylcinchoninsäure, $C_9H_4N(CH_3)(C_6H_5)CO_2H$, bildet kleine, gelbliche, bei 245° schmelzende Krystalle. Silbersalz und Kupfersalz krystallisiren mit 1 Mol. Wasser.

p-Methyl-α-phenyl-γ-chinolincarbonsäure, p-Methyl-α-phenylcinchoninsäure, $C_9H_4N(CH_3)(C_6H_5)CO_2H$, krystallisirt in derben, gelblichen Nadeln vom Schmelzpunkt 228°. Das Platindoppelsalz bildet büschelförmig gruppirte, goldgelbe Nadeln.

α-β-Diphenyl-γ-chinolincarbonsäure, α-β-Diphenylcinchoninsäure, $C_9H_4N(C_6H_5)_2CO_2H$, schmilzt bei 191°.

Trimethylchinolincarbonsäure, $C_9H_3N(CH_3)_3CO_2H$, bildet bei 224° schmelzende Nädelchen.

Phenylchinolindicarbonsäure und Chinolintricarbonsäure.

Es ist früher (S. 47) ausgeführt worden, dass bei der Oxydation des Acridins α-β-Chinolindicarbonsäure oder Acridinsäure entsteht:

CH CH CH
CH C C CH
CH C C CH
CH N CH
Acridin

giebt

CH
C . CO_2H
C . CO_2H
N
Acridinsäure

Das Phenylacridin, welches die Phenylgruppe an das mittelständige Kohlenstoffatom gebunden enthält, welchem mithin die Formel

C . C_6H_5
N

zukommt, wird von Kaliumpermanganat in alkalischer oder neutraler Lösung nur sehr schwierig angegriffen[1]), in saurer Lösung jedoch tritt

[1]) Bernthsen, A. 224, 16.

Oxydation ein, welche ganz in demselben Sinne verläuft, wie beim Acridin selbst und deren Endproduct die γ-Phenylacridinsäure:

$C.C_6H_5$ / $C.CO_2H$ / $C.CO_2H$ / N

darstellt[1]).

Etwas anders verläuft die Einwirkung des Kaliumpermanganats auf das am mittelständigen Kohlenstoffatom substituirte Methylacridin; dieses bildet unter Verwandlung der Methylgruppe in Carboxyl und Aufspaltung eines Benzolkerns α-β-γ-Chinolintricarbonsäure[2]):

$C.CH_3$ / N — Methylacridin

$C.CO_2H$ / $C.CO_2H$ / $C.CO_2H$ / N — α-β-γ-Chinolintricarbonsäure

γ-Phenyl-α-β-chinolindicarbonsäure, γ-Phenylacridinsäure, $C_9H_4N(C_6H_5)(CO_2H)_2$, schmilzt bei 200 bis 215^0, bildet ein charakteristisches, mit 4 Mol. Wasser krystallisirendes Baryumsalz.

α-β-γ-Chinolintricarbonsäure, $C_9H_4N(CO_2H)_3$, ist syrupös, bildet ein schwer lösliches Baryum-, Blei- und Silbersalz.

Hydrirte Chinolinderivate.

Das Chinolin und seine Derivate charakterisiren sich dadurch als ungesättigte Verbindungen, dass sie im Stande sind, zwei resp. vier einwerthige Atome oder Atomgruppen in ihrer Molekel zu fixiren. Man kann die so entstehenden Verbindungen also als Additionsproducte auffassen und demgemäss benennen. So lässt sich die Verbindung, welche aus 1 Mol. Chinolin und 2 Mol. Brom entsteht, bezeichnen als Chinolintetrabromid: $C_9H_7N + Br_4$; andererseits kann man diesen Körper aber auch auffassen als ein Derivat des Tetrahydrochinolins, $C_9H_{11}N$, aus demselben entstanden durch Ersatz von vier Wasserstoffatomen durch Brom. Nach dieser Anschauung hätte man die Substanz als Tetrabrom-

---

[1]) Claus u. Nicolaysen, B. **18**, 2706. — [2]) Bernthsen u. Bender, B. **16**, 1808.

tetrahydrochinolin zu bezeichnen. Da diese letztere Benennungsweise der hydrirten Chinolinderivate diejenige ist, welche sich allein consequent durchführen lässt, so wird sie im Folgenden stets angewandt werden.

Es ist bereits in der Einleitung erwähnt worden, dass der Uebergang normaler Chinolinderivate in hydrirte Verbindungen sich fast immer in der Weise vollzieht, dass eine doppelte Bindung des Pyridinkerns in die einfache übergeht, oder dass die Diagonalbindung, wenn man eine solche annehmen will, gelöst wird. Wir haben gesehen, dass dieser Vorgang ein- und zweimal stattfinden kann und dass wir so zu den Dihydrochinolinen und den Tetrahydrochinolinen gelangen.

Während also die Dihydrochinoline sich von den normalen Chinolinen dadurch unterscheiden, dass der in ersteren enthaltene Kern eine Bindung weniger enthält als der normale Chinolinkern, wodurch dann zwei freie Valenzen geschaffen werden, welche z. B. durch Wasserstoff gesättigt sein können, so lässt sich auch noch eine andere Entstehung von Additionsproducten des Chinolins denken. Diese Additionsproducte bilden sich dadurch, dass das Stickstoffatom des Chinolinkerns aus der dreiwerthigen in die fünfwerthige Form übergeht. Da hierbei nicht die Lösung einer Bindung des Chinolinkerns stattfindet, sondern die entstehenden additionellen Verbindungen noch den normalen Chinolinkern

oder

enthalten, so kann man sie nicht zu den hydrirten, sondern muss sie zu den normalen Chinolinderivaten rechnen. Die Classe dieser Verbindungen wird gebildet von den Halogenalkyladditionsproducten des Chinolins und seiner Derivate und dieselben sind daher mit den entsprechenden Stammsubstanzen zusammen besprochen worden.

Dihydrochinolinderivate.

Unter der Voraussetzung, dass die Lösung einer Bindung im normalen Chinolinkern im Pyridinring stattgefunden hat, ergeben sich für den den Dihydrochinolinen zu Grunde liegenden Kern vier verschiedene Schemata. Dieselben sind schon in der Einleitung erwähnt worden und seien hier nochmals zusammengestellt:

I. II. III. IV.

In den Formeln I. und III. sind nur zwei Affinitäten des Stickstoffatoms bei der Ringbildung in Anspruch genommen, während in II. und IV. der Stickstoff seine sämmtlichen drei Valenzen erschöpft hat. Es folgt daraus, dass, vorausgesetzt, dass am Stickstoff keine Substitution stattgefunden hat, die von I. und III. abgeleiteten Dihydrochinolinderivate secundäre Basen, die aus II. und IV. sich ergebenden Verbindungen dagegen tertiäre Basen sein müssen. Man kann somit bei einem Derivat des Dihydrochinolins mit Leichtigkeit entscheiden, ob ihm das Schema I. resp. III. oder II. resp. IV. zu Grunde liegt. So leitet sich z. B. das γ-Keto-n-methyl-dihydrochinaldin, welches sich beim Erhitzen des mit ihm isomeren Methyläthers des γ-Oxychinaldins bildet und welchem die Formel

CO
CH
C . CH_3
NCH_3

zukommt, von dem Schema I. oder III. ab, weil in ihm das Stickstoffatom noch eine nicht zur Bildung des Pyridinrings verwandte Affinität enthält. In diesem Falle lässt sich aber auch noch eine nähere Entscheidung zwischen dem Schema I. und III. treffen; da nämlich das γ-Kohlenstoffatom mit zweien seiner Affinitäten an Sauerstoff gebunden ist, so kann es mit dem β-Kohlenstoffatom nur durch eine einfache Bindung zusammenhängen. Die in Rede stehende Verbindung muss sich daher vom Schema III. ableiten und die folgende Formel besitzen:

CH CO
CH C CH
CH C C.CH_3
CH NCH_3

In einzelnen Fällen lässt sich aus der auf diese Weise erschlossenen näheren Constitution eines Dihydrochinolinderivates diejenige eines ihm nahestehenden normalen Chinolinderivates bestimmen, so ist z. B. das Pseudocarbostyril als ein vom Schema I. derivirendes α-Ketodihydrochinolin aufzufassen. Der leichte Uebergang dieses Körpers in das Carbostyril, welcher eine tiefer greifende Atomverschiebung ausschliesst, gestattet den Schluss, dass dem Carbostyril von den beiden möglichen Formeln:

CH
CH
COH
N

und

CH
CH
COH
N ,

die zweite zukommt, d. h. dass die Vertheilung der Bindungen im Pyridinring des Carbostyrils dieselbe ist wie im Benzol.

Man ersieht aus diesen Beispielen, welche Wichtigkeit die nähere Erforschung der Dihydrochinolinderivate für die Entscheidung der Constitutionsfrage des Chinolins hat.

Homologe des Dihydrochinolins.

Das Dihydrochinolin selbst ist nicht bekannt. Bei der Einwirkung nascirenden Wasserstoffs auf Chinolin findet stets ein gleichzeitiger Eintritt von vier Wasserstoffatomen unter Bildung von Tetrahydrochinolin statt. Wie bei Besprechung der Chinolinsynthesen von Döbner und v. Miller, Beyer und Engler und Riehm hervorgehoben wurde, führen dieselben nicht, wie man nach der Natur der Ausgangsmaterialien erwarten sollte, zu dihydrirten Chinolinderivaten, sondern es entstehen unter spontanem Austritt von zwei Atomen Wasserstoff normale Chinoline. Diese eigenthümliche Erscheinung findet ihre Erklärung in der Unbeständigkeit der gemischten secundär-tertiären Ringe und in dem Bestreben derselben, in rein secundäre oder rein tertiäre, ringförmige Gebilde überzugehen, ein Bestreben, welches übrigens den sauerstoffhaltigen Ringen nicht mehr eigen ist.

Aus dem Gesagten ergiebt sich, dass die Zahl der Methoden zur Darstellung von Dihydrochinolinen nur eine beschränkte sein kann.

Zur Gewinnung von homologen Dihydrochinolinen ist von E. Fischer und Steche eine Methode aufgefunden worden, welche in der Einwirkung von Halogenalkylen auf Indole[1]) besteht. Erhitzt man Methylketol (α-Methylindol) in methylalkoholischer Lösung mit Methyljodid auf 100^0, so tritt der durch die folgende Gleichung dargestellte Process ein:

$$C_6H_4\left\langle\begin{matrix} CH \\ \| \\ NH \end{matrix}\right\rangle C.CH_3 + CH_3J = C_6H_4\left\langle\begin{matrix} CH \\ \\ NH \end{matrix}\right\rangle \begin{matrix} C.CH_3 \\ | \\ CH_2 \end{matrix} + HJ.$$

Es findet also der Eintritt einer aus dem Methyljodid stammenden Methylengruppe in den Pyrrolring des Methylketols statt, und zwar schiebt sich diese Methylengruppe zwischen dem α-Kohlenstoffatom und dem Stickstoffatom ein. Es entsteht auf diese Weise β-Methyldihydrochinolin; dieser Körper bildet jedoch nur ein Nebenproduct der Reaction, da er grösstentheils durch weitere Einwirkung von Methyljodid am Stickstoff methylirt wird. Als Hauptproduct erhält man also ein:

---

[1]) E. Fischer u. Steche, B. 20, 818, 2199; A. 242, 348.

CH
$C.CH_3$
CH_2
NCH_3

n-β-Dimethyldihydrochinolin

Ganz in derselben Weise, nur etwas schwieriger, reagirt Aethyljodid auf Methylketol. Es bildet sich dabei n-Aethyl-α-β-dimethyldihydrochinolin gemäss den folgenden Gleichungen:

$$C_6H_4 \langle CH, C.CH_3, NH \rangle + C_2H_5J = C_6H_4 \langle CH, C.CH_3, CH.CH_3, NH \rangle + HJ$$

$$C_6H_4 \langle CH, C.CH_3, CH.CH_3, NH \rangle + C_2H_5J = C_6H_4 \langle CH, C.CH_3, CH.CH_3, N.C_2H_5 \rangle + HJ.$$

Aus α-β-Dimethylindol und Jodmethyl entsteht die Verbindung:

CCH_3
$C.CH_3$
CH_2
NCH_3

n-β-γ-Trimethyldihydrochinolin

Wendet man zu dieser Reaction ein am Stickstoff alkylirtes Indolderivat an, so kann nur eine Molekel Jodalkyl auf dasselbe einwirken, aus n-Aethylmethylketol und Jodmethyl entsteht z. B. n-Aethyl-β-methyldihydrochinolin nach folgender Gleichung:

$$C_6H_4 \langle CH, C.CH_3, N.C_2H_5 \rangle + CH_3J = C_6H_4 \langle CH, C.CH_3, CH_2, N.C_2H_5 \rangle + HJ.$$

Die hier aufgeführten Körper sind sämmtlich als Derivate eines (n-α-)Dihydrochinolins von der Formel:

CH CH
CH C CH
CH C CH_2
CH NH

aufzufassen.

Die nach der beschriebenen Methode entstehenden Alkyldihydrochinoline stellen sämmtlich bei gewöhnlicher Temperatur ölige Basen dar, die sich leicht in Mineralsäuren lösen und mit denselben krystallinische Salze bilden. Mit Platinchlorid, Quecksilberchlorid etc. geben sie Doppelsalze; ferner besitzen die tertiären Basen die Fähigkeit, mit Halogenalkylen Additionsproducte zu bilden, welche gleich den quaternären Ammoniumverbindungen der normalen Chinoline durch Alkalien zersetzt werden.

Charakteristisch für die Dihydrochinoline ist ihr Verhalten gegen Eisenchlorid. Versetzt man die salzsaure Lösung der Basen mit Eisenchlorid, so scheidet sich ein Eisendoppelsalz in goldgelben Krystallen aus.

Diejenigen Dihydrochinoline, welche im Pyridinring Methylen enthalten, färben sich an der Luft durch Oxydation fuchsinroth.

β-Methyldihydrochinolin, $C_9H_8NCH_3$, ist eine secundäre Base, welche mit salpetriger Säure ein Nitrosamin bildet.

n-β-Dimethyldihydrochinolin, $C_9H_7N(CH_3)_2$, stellt ein farbloses, lichtbrechendes Oel vom Siedepunkt 243 bis 244^0 dar; es erstarrt nicht bei — 20^0. Das neutrale Sulfat krystallisirt in sechsseitigen, farblosen Tafeln; das Pikrat bildet goldgelbe Nadeln vom Schmelzpunkt 148^0. Das Jodmethylat krystallisirt in feinen, bei 246^0 schmelzenden Blättchen.

n-β-γ-Trimethyldihydrochinolin, $C_9H_6N(CH_3)_3$, siedet bei 244^0; das Sulfat krystallisirt in feinen, glänzenden Blättchen, das Platindoppelsalz bildet hellrothe Krystalle.

n-Aethyl-β-methyldihydrochinolin, $C_9H_7N(C_2H_5)(CH_3)$, siedet bei 254 bis 255^0; das Sulfat bildet glänzende Blättchen, das Platindoppelsalz rothe Krystalle, das Eisendoppelsalz einen rothgelben, krystallinischen Niederschlag.

n-Aethyl-α-β-dimethyldihydrochinolin, $C_9H_6N(C_2H_5)(CH_3)_2$, ist ein bei 257^0 siedendes Oel, färbt sich nicht an der Luft. Das Jodmethylat bildet farblose Krystalle vom Schmelzpunkt 189^0.

Oxydihydrochinoline.

Von den Hydroxylverbindungen der Dihydrochinoline sind nur solche bekannt, welche eine Hydroxylgruppe an der α-Stelle enthalten. Diese Körper werden daher gewöhnlich als Dihydrocarbostyrile oder kürzer als Hydrocarbostyrile bezeichnet. Sie sind als Derivate eines hypothetischen (β-γ-)Dihydrochinolins von folgender Formel aufzufassen:

```
        CH    CH2
      //  \  /  \
    CH      C     CH2
    |       ||     |
    CH      C     CH
      \\  /  \  //
        CH     N
```

Das Hydrocarbostyril entsteht bei der Reduction von o-Nitrohydrozimmtsäure, indem die dabei zunächst gebildete o-Amidohydro-

zimmtsäure spontan Wasser abspaltet und in ihr inneres Anhydrid übergeht[1]:

$$C_6H_4\left\langle\begin{array}{l}CH_2-CH_2-CO_2H\\NO_2\end{array}\right. + 3H_2 = C_6H_4\left\langle\begin{array}{l}CH_2-CH_2-COH\\N\end{array}\right. + 3H_2O.$$

Wie die o-Nitrohydrozimmtsäure selbst, so verhalten sich auch deren Substitutionsproducte, welche die Substituenten entweder im Benzolkern oder in der Seitenkette enthalten; so entsteht bei der Reduction der p-Brom-o-nitrohydrozimmtsäure m-Bromhydrocarbostyril; die o-p-Dinitrohydrozimmtsäure bildet unter gleichzeitiger Reduction beider Nitrogruppen m-Amidohydrocarbostyril[2].

Die β-Oxy-o-amidohydrozimmtsäure (o-Amidophenylmilchsäure),

$$C_6H_4\left\langle\begin{array}{l}CHOH.CH_2.CO_2H\\NH_2\end{array}\right.,$$

geht bei der Reduction mit frisch gefälltem Eisenoxydhydrat in γ-Oxyhydrocarbostyril:

$$C_6H_4\left\langle\begin{array}{l}CHOH-CH_2-COH\\N\end{array}\right.$$

über.

An Stelle der freien β-Oxy-o-amidohydrozimmtsäure kann man auch deren Amid in Anwendung bringen. Beim Schmelzen zerfällt das γ-Oxyhydrocarbostyril glatt in Wasser und Carbostyril[3].

Anstatt bei dieser Synthese von o-Nitrohydrozimmtsäuren auszugehen, kann man die Hydrocarbostyrile auch in der Weise gewinnen, dass man o-Amidozimmtsäuren mit Natriumamalgam reducirt. Es findet dabei zunächst Addition von zwei Wasserstoffatomen und Bildung von Hydrozimmtsäurederivaten statt, und dann entsteht unter Wasserabspaltung ein Hydrocarbostyril. Es ist auf diese Weise aus der p-Propyl-o-amidozimmtsäure m-Propylhydrocarbostyril gewonnen worden:

$$CH_3.CH_2.CH_2.C_6H_3\left\langle\begin{array}{l}CH=CH-CO_2H\\NH_2\end{array}\right. + H_2 = CH_3.CH_2.CH_2.C_6H_3\left\langle\begin{array}{l}CH_2-CH_2-COH\\N\end{array}\right. + H_2O.$$

---

[1]) Buchanan u. Glaser, Z. 1869, 194. Baeyer, B. 12, 460, 1320. — [2]) Gabriel u. Zimmermann, B. 12, 602; 13, 1683. — [3]) Einhorn, B. 17, 2011.

Dasselbe m-Propylhydrocarbostyril entsteht auch aus p-Isopropyl-o-amidozimmtsäure, indem sich die in dieser Verbindung enthaltene Isopropylgruppe unter der Einwirkung des Natriumamalgams in normales Propyl umlagert [1]).

α-Oxydihydrochinolin, Hydrocarbostyril, $C_9H_8N.OH$, krystallisirt in Prismen vom Schmelzpunkt 160°, ist unzersetzt destillirbar. Beim Erhitzen mit Phosphorpentachlorid bildet es Dichlorchinolin.

m-Brom-α-oxydihydrochinolin, m-Brom-hydrocarbostyril, $C_9H_7N.Br.OH$, bildet lange, flache, glänzende Nadeln vom Schmelzpunkt 178°.

m-Amido-α-oxydihydrochinolin, m-Amidohydrocarbostyril, $C_9H_7N.NH_2.OH$, krystallisirt in langen Nadeln oder kurzen, dicken Prismen vom Schmelzpunkt 211°. Beim Bromiren entsteht ein Monobromderivat, flache, schwefelgelbe, bei 218 bis 219° schmelzende Nadeln, und ein Dibromderivat, welches lange, platte Nadeln vom Schmelzpunkt 179° bildet.

α-γ-Dioxydihydrochinolin, γ-Oxyhydrocarbostyril, $C_9H_7N(OH)_2$, krystallisirt mit 2 Mol. Wasser in glänzenden, weissen Nadeln, welche wasserhaltig bei 95 bis 97°, wasserfrei bei 149° schmelzen.

m-Propyl-α-oxydihydrochinolin, m-Propylhydrocarbostyril, $C_9H_7N(C_3H_7)(OH)$, bildet farblose, vierseitige Tafeln oder Prismen vom Schmelzpunkt 134°.

Ketodihydrochinoline.

Unter Ketodihydrochinolinen versteht man solche Verbindungen, welche sich vom Dihydrochinolin durch Ersatz zweier an dasselbe Kohlenstoffatom gebundener Wasserstoffatome durch ein Sauerstoffatom ableiten. So kann man z. B. das Methylpseudocarbostyril auffassen als α-Keto-n-methyldihydrochinolin. Seine genetische Beziehung zum hypothetischen Dihydrochinolin geht aus der folgenden Zusammenstellung der Formeln hervor:

```
     CH  CH                    CH  CH
CH/   \C/  \CH            CH/   \C/  \CH
|      ||    |            |      ||    |
CH\   /C\  /CH2           CH\   /C\  /CO
     CH  NH                    CH  NCH3
```

Hypothetisches Dihydrochinolin — Methylpseudocarbostyril

Von diesen Ketoverbindungen sind jedoch nur diejenigen als eigentliche Ketone aufzufassen, welche die CO-Gruppe beiderseits an Kohlenstoff gebunden enthalten, denn nur diese Verbindungen geben die allgemeinen Reactionen der Ketone (Verbindungen mit Hydroxylamin und Phenylhydrazin).

---

[1]) Widman, B. 19, 2771, 2772.

Die Pseudocarbostyrile sind schon im Früheren abgehandelt worden, da ihre nahe Beziehung zu den Carbostyrilen die Trennung von diesen unzweckmässig erscheinen lässt. Desgleichen ist das n-α-Dimethyl-γ-Ketodihydrochinolin, welches durch Erhitzen des isomeren γ-Oxychinaldinmethyläthers entsteht, bereits mit diesem zusammen beschrieben worden.

Es erübrigt hier nur noch, eine Verbindung zu besprechen, welche auf synthetischem Wege erhalten worden ist, das γ-Ketodihydrochinolin selbst. Diese Verbindung besitzt die Formel:

```
        CH    CO
   CH//  \C/    \CH
    |     ||     ||
   CH\\  /C\    /CH
        CH    NH
```

Das γ-Ketodihydrochinolin bildet sich, wenn man die β-Anilidoacrylsäure, $C_6H_5NH.CH:CH.CO_2H$, über ihren Schmelzpunkt erhitzt. Dieselbe erleidet alsdann die durch die folgende Gleichung veranschaulichte Zersetzung:

```
          CO2H                 CO
             \CH            /     \CH
C6H5\         ||   = C6H4<          ||   + H2O.
     \       /CH            \     /CH
        NH                     NH
```

Dieselbe und nicht, wie man erwarten konnte, eine isomere Verbindung bildet sich beim Erhitzen von β-Anilpropionsäure, $C_6H_5N:CH.CH_2.CO_2H$, was man durch eine der Ringbildung vorhergehende Umlagerung letztgenannter Säure in β-Anilidoacrylsäure erklären kann[1].

Eine vom γ-Ketodihydrochinolin derivirende Substanz entsteht bei der Reduction des benzylirten o-Nitrobenzoylmalonsäureesters:

```
                          /CO2C2H5
        /CO.C(C7H7)<
       /                  \CO2C2H5.
  C6H4
       \
        \NO2
```

Die Reaction verläuft nach der Gleichung:

```
      /CO\    /C7H7                        /CO\    /C7H7
     /     C<                             /     C<
C6H4        |  \CO2C2H5 + 3H2 = C6H4             |  \CO2C2H5 + 3H2O
     \     CO2C2H5                        \     COC2H5
      NO2                                   \N//
```

d. h. es bildet sich der Aethylester einer α-Aethoxy-β-benzyl-γ-keto-β-dihydrochinolincarbonsäure[2].

---

[1]) Reissert, B. 20, 3109; 21, 1376. — [2]) Bischoff u. Siebert, B. 22, 388.

γ-Ketodihydrochinolin, C_9H_7NO, bildet lange, weisse, glänzende Nadeln vom Schmelzpunkt 235°; das n-Acetylderivat krystallisirt in weichen, bei 238° schmelzenden Nädelchen; das Hydrazon hat den Schmelzpunkt 168°.

α-Aethoxy-β-benzyl-γ-keto-β-dihydrochinolincarbonsäureäthylester, $C_9H_4N(OC_2H_5)(C_7H_7).O.CO_2C_2H_5$, schmilzt bei 147°.

Halogenisirte Dihydrochinoline.

Wenn man die Einwirkung von Brom auf Chinolin in sehr verdünnter Lösung in der Kälte vor sich gehen lässt, so gelingt es, an Stelle der im Allgemeinen entstehenden Bromsubstitutionsproducte Additionsproducte von Chinolin und Brom zu erhalten, und zwar treten vier Bromatome gleichzeitig in die Molekel ein unter Bildung eines tetrabromirten Tetrahydrochinolins oder Chinolintetrabromids. Diese Verbindung geht schon beim Kochen mit Chloroform in das Bromhydrat des Dibromdihydrochinolins über [1]). Das freie Dibromdihydrochinolin ist nicht bekannt, da sein Bromhydrat durch Alkalien sogleich in Monobromchinolin und Bromwasserstoff gespalten wird:

$$C_9H_7NBr_2.HBr + 2KOH = C_9H_6NBr + 2KBr + 2H_2O.$$

Ein wahrscheinlich von diesem verschiedenes Dibromdihydrochinolin entsteht, wenn man in Chinolin, das in alkoholhaltigem Aether gelöst ist, Brom einträgt [2]).

Ausser dem bromwasserstoffsauren Salz ist noch eine Reihe von Alkylhalogenverbindungen des Dibromdihydrochinolins dargestellt worden. Diese bilden sich leicht durch directe Addition von Brom an die Halogenalkylverbindungen des Chinolins.

Auch Chlor und Jod reagiren auf in Chloroform gelöste Halogenalkylchinoline in derselben Weise unter Bildung von Dichloriden resp. Dijodiden [3]).

Lässt man auf in Chloroform gelöstes Chinolin Jod einwirken, so entsteht ein Dijoddihydrochinolin, $C_9H_7NJ_2$, indem zum Unterschiede von der Reaction mit Brom nur zwei Jodatome sich an die Chinolinmolekel heranaddiren [4]).

Während, wie wir gesehen haben, Brom bei der Einwirkung auf Chinolin sogleich ein Tetrabromtetrahydrochinolin entstehen lässt, gelingt es leicht, aus den Bromhydraten der Monobromchinoline Tribromdihydrochinoline darzustellen. Auch diese Verbindungen sind nur als Bromhydrate bekannt. Beim Erhitzen erleiden sie Zersetzung, indem Bromwasserstoff abgespalten wird und Dibromchinolin [5]) entsteht.

Auch Chinolincarbonsäuren und ihre Alkylhalogenadditionsproducte addiren mit grosser Leichtigkeit zwei Atome Brom oder Jod. So bildet

---

[1]) Grimaux, Bl. 38, 124. — [2]) Claus u. Collischonn, B. 19, 2765. — [3]) Claus, B. 18, 1305. — [4]) Claus u. Istel, B. 15, 824. — [5]) Claus u. Tornier, B. 20, 2875.

z. B. Cinchoninsäure Dibromdihydrochinolincarbonsäure und Dijoddihydrochinolincarbonsäure [1]).

Die sämmtlichen hier besprochenen Verbindungen, von denen nur das Dijoddihydrochinolin und die Derivate der Dihydrochinolincarbonsäuren in freiem Zustande bekannt sind, sind ihrer grossen Zersetzlichkeit wegen nur wenig untersucht worden. Sie treten jedenfalls überall da als Zwischenproducte auf, wo Halogene auf Chinolin oder Chinolinderivate substituirend einwirken.

Der Eintritt der Halogenatome findet stets im Pyridinkern statt.

Dichlordihydrochinolin, $C_9H_7NCl_2$.

Es sind die folgenden Verbindungen desselben bekannt:

Chlorpropylat, sehr unbeständig; Brompropylat, kleine, schwefelgelbe, bei 60° schmelzende Krystallblättchen; Jodpropylat, glänzende, schwefelgelbe Krystallnadeln vom Schmelzpunkt 87°; Brombenzylat, gelbe, lange, dünne Nadeln vom Schmelzpunkt 80°.

Dibromdihydrochinolin, $C_9H_7NBr_2$.

Folgende Verbindungen desselben sind bekannt:

Bromhydrat, voluminöse, rothbraune Masse (aus Chinolin); Chlorpropylat, orangerothe, strahlig krystallinische Masse, Schmelzpunkt 84 bis 85°; Brompropylat, glänzende, granatrothe, trikline Krystalle vom Schmelzpunkt 93°; Jodpropylat, orangerothe, trikline Tafeln, Schmelzpunkt 77°; Chlorbenzylat, hellorangerothe Säulen, Schmelzpunkt 91 bis 92°; Brombenzylat, grosse, glänzende, orangerothe, bei 100° schmelzende Säulen.

Dijoddihydrochinolin, $C_9H_7NJ_2$.

Dijoddihydrochinolin, Chinolindijodid, bildet dunkelgrüne, bei 90° schmelzende Krystallnadeln; Chlorpropylat, glänzende, braune Krystalle vom Schmelzpunkt 61 bis 62°; Brompropylat, braune, metallglänzende Nädelchen, Schmelzpunkt 60°; Jodpropylat, bronzefarbene, dünne Prismen und Flitter vom Schmelzpunkt 62°; Brombenzylat, dunkelviolette Nadeln, Schmelzpunkt 109 bis 110°.

Tribromdihydrochinoline, $C_9H_6NBr_3$.

Tribromdihydrochinolin, γ-Bromchinolindibromid, das Bromhydrat bildet zinnoberrothe Krystalle vom Schmelzpunkt 76°.

Tribromdihydrochinolin, o-Bromchinolindibromid, das Bromhydrat stellt orangerothe, bei 90° schmelzende Krystalle dar.

Tribromdihydrochinolin, m-Bromchinolindibromid, das Bromhydrat bildet orangerothe Krystalle, Schmelzpunkt 107°.

Tribromdihydrochinolin, p-Bromchinolindibromid, das Bromhydrat ist eine orangerothe Krystallmasse vom Schmelzpunkt 70°.

Tribromdihydrochinolin, ana-Bromchinolindibromid, das Bromhydrat ist weingelb, schmilzt bei 106 bis 107°.

---

[1]) Claus, B. 18, 1307.

Dihydrochinolincarbonsäurederivate.

Dibrom-γ-dihydrochinolincarbonsäure, Cinchoninsäuredibromid, $C_9H_6N.Br_2.CO_2H$, krystallisirt in langen, rothen Nadeln vom Schmelzpunkt 188°. Beim Kochen mit Wasser wird Cinchoninsäure regenerirt.

Dijod-γ-dihydrochinolincarbonsäure, Cinchoninsäuredijodid. $C_9H_6N.J_2.CO_2H$, bildet stahlblau glänzende Krystalltäfelchen vom Schmelzpunkt 242°.

Chinolinbenzylbetaïndibromid, $C_9H_6N.C_7H_7.CO_2.Br_2$, krystallisirt in orangerothen Nädelchen vom Schmelzpunkt 180°.

Halogenketodihydrochinolin.

Das einzige Dihydrochinolinderivat, welches durch Lösung einer im Benzolkern und nicht im Pyridinkern enthaltenen doppelten Bindung entsteht, ist das schon früher erwähnte m-m-ana-Trichlor-o-ketodihydrochinolin der Formel:

```
      CCl   CH
CH       C       CH
CCl2     C       CH
      CO    N
```

Diese Verbindung bildet das Endproduct der Einwirkung von Chlor auf eine Eisessiglösung von o-Oxychinolin in der Kälte:

$$C_9H_6NOH + 3Cl_2 = C_9H_4Cl_3NO + 3HCl.$$

Durch Alkohole wird der Körper in der Weise zersetzt, dass unterchlorige Säure abgespalten wird und ein Dichloroxychinolin entsteht, welches theilweise weiter verändert wird. Beim Erhitzen mit Braunstein und Salzsäure im geschlossenen Rohr geht er in eine Pentachlorketoverbindung über, welche jedenfalls als ein Derivat des Tetrahydrochinolins aufgefasst werden muss.

Mit Anilin bildet das Trichlorketodihydrochinolin eine Verbindung von der Formel:

```
C6H5NH.C
     CJ
C6H5N: C
       CO   N
```

welche als m-Anil-ana-anilido-o-ketodihydrochinolin zu bezeichnen ist[1]).

m-m-ana-Trichlor-o-ketodihydrochinolin, $C_9H_4N.Cl_3.O$, krystallisirt in glänzenden, schwach gelblichen Nadeln vom Schmelzpunkt 98°; das Hydrochlorat krystallisirt mit 2 Mol. Wasser und schmilzt bei 100 bis 102°.

[1]) Hebebrand, B. 21, 2977.

Mit Anilin bildet es m-Anil-ana-anilido-o-ketodihydrochinolin, $C_9H_4N(NC_6H_5)(NHC_6H_5)O$, welches rothe, goldglänzende Blättchen vom Schmelzpunkt 222° darstellt. In angesäuertem Wasser löst es sich mit tief blauvioletter Farbe. Es stellt eine einsäurige Base dar. Das Pikrat bildet dunkelkupferfarbene Nadeln, das Acetat bronzefarbene Nädelchen vom Schmelzpunkt 199°.

Tetrahydrochinolinderivate.

Dem Tetrahydrochinolin und seinen Derivaten liegt der Kern

```
      C     C
    //  \ C /  \
   C      ||     C
   |      ||     |
   C      ||     C
    \\  / C \  /
      C     N
```

zu Grunde. Die Repräsentanten dieser Körperclasse unterscheiden sich also von den normalen Chinolinderivaten dadurch, dass der in ihnen enthaltene Pyridinkern vier Valenzen weniger zur Ringschliessung verbraucht als der normale Pyridinring.

Wie aus obigem Schema zu ersehen ist, besitzt das Stickstoffatom in den Tetrahydrochinolinen noch eine durch beliebige einwerthige Atome oder Atomgruppen zu sättigende Valenz. Alle diejenigen Derivate des Tetrahydrochinolins:

```
       CH    CH2
     //  \ C /   \
   CH      ||     CH2
   |       ||     |        ,
   CH      ||     CH2
     \\  / C \   /
       CH    NH
```

welche nicht am Stickstoff substituirt sind, stellen mithin secundäre Basen dar und geben alle Reactionen dieser Körperclasse, von welchen die allgemeinsten und wichtigsten folgende sind:

1. Mit salpetriger Säure entstehen Nitrosamine, welche durch Reduction in primär-tertiäre Hydrazine übergehen.

2. Mit Halogenalkylen behandelt, bilden sie zunächst Substitutionsproducte, welche tertiäre Basen sind, und diese vermögen eine Molekel des Halogenalkyls zu addiren und so in die Salze quaternärer Ammoniumbasen überzugehen. Diese Salze werden zum Unterschied von den entsprechenden Verbindungen der normalen Chinoline nicht durch wässerige Alkalien, wohl aber durch Silberoxyd zerlegt, verhalten sich mithin den gewöhnlichen Ammoniumverbindungen ganz analog.

3. Mit Acetylchlorid oder Essigsäureanhydrid behandelt, liefern sie Acetylderivate, mit Benzoylchlorid Benzoylderivate.

4. Cyansäuregas wird unter Bildung primär-tertiärer Harnstoffe addirt.

Die allgemeine Darstellungsweise der Tetrahydrochinoline besteht in der Reduction der ihnen entsprechenden normalen Chinoline. Man verwendet als Reductionsmittel entweder Zinn und Salzsäure oder Natrium in siedender alkoholischer Lösung.

Befinden sich in dem als Ausgangsmaterial benutzten Chinolinderivat Halogenatome oder Hydroxylgruppen, so werden bei der Reduction mit Zinn und Salzsäure die ersteren stets, die letzteren nur dann, wenn sie sich im Pyridinkern befinden, bei Anwendung von Natrium und Alkohol dagegen sowohl die Halogene als auch die Hydroxyle stets eliminirt.

Ein besonderes Interesse verdienen die Tetrahydrochinoline wegen der physiologischen Wirkung, welche die meisten derselben in höherem oder geringerem Maasse auszuüben vermögen. Man hat früher allgemein angenommen, die Chinaalkaloïde, welche die Fähigkeit besitzen, die fieberhaft erhöhte Temperatur des thierischen Körpers zur Norm zurückzuführen, enthielten einen hydrirten Chinolinkern. Unter der Voraussetzung, dass dieser Atomcomplex der Träger der physiologischen Activität der Chinaalkaloïde sei, hat man eine grosse Zahl von Hydrochinolinderivaten dargestellt und gefunden, dass viele derselben und namentlich einige hydroxylirte Verbindungen und ihre Aether dieselbe Fähigkeit besitzen, wie jene natürlichen Basen.

Tetrahydrochinolin und seine Homologen.

Die wichtigsten allgemeinen Eigenschaften der Tetrahydrochinoline sind schon im Obigen erwähnt worden. Die alkylirten und phenylirten Tetrahydrochinoline, welche man kennt, sind sämmtlich bei gewöhnlicher Temperatur flüssig.

Das Tetrahydrochinolin selbst ist ausser durch Behandeln von Chinolin mit Zinn oder Zink und Salzsäure[1]) oder Natriumamalgam und Alkohol[2]) auch durch Erhitzen von α-Chlorchinolin[3]), von Kynurensäure und von Kynurin[4]) mit Zinn und Salzsäure gewonnen worden. In den letztgenannten Fällen werden also die im Ausgangsmaterial enthaltenen Substituenten eliminirt.

Endlich entsteht beim Schmelzen des Cinchonins mit Kalihydrat eine Base von der Zusammensetzung des Tetrahydrochinolins, deren Eigenschaften jedoch von denen der auf anderem Wege erhaltenen Verbindung abweichen[5]).

Von monomethylirten Tetrahydrochinolinen sind das n-, α- und γ-Methyltetrahydrochinolin bekannt. Das am Stickstoff methylirte Derivat

---

[1]) Wischnegradsky, B. 12, 1481; 13, 2312, 2400. — [2]) Königs, B. 14, 100. Hoffmann u. Königs, B. 16, 727. — [3]) Friedländer u. Ostermaier, B. 15, 335. — [4]) Kretschy, M. 2, 83. — [5]) Oechsner de Coninck, C. 94, 87.

bildet sich aus Tetrahydrochinolin mit Methyljodid[1]), die α-Verbindung (Tetrahydrochinaldin) entsteht bei der Reduction von Chinaldin[2]). Das γ-Methyltetrahydrochinolin oder Tetrahydrolepidin ist durch Kochen von α-Oxylepidin mit Alkohol und Natrium gewonnen worden[3]).

Von Dimethyltetrahydrochinolinen sind die folgenden dargestellt worden:

n-α-Dimethyltetrahydrochinolin (aus Tetrahydrochinaldin und Methyljodid)[4]).

o-α- und p-α-Dimethyltetrahydrochinolin (durch Reduction von o- resp. p-Methylchinaldin)[5]).

n-β-Dimethyltetrahydrochinolin (aus n-β-Dimethyldihydrochinolin)[6]).

n-γ-Dimethyltetrahydrochinolin (aus n-γ-Dimethylpseudocarbostyril mit Alkohol und Natrium)[7]).

o-ana-Dimethyltetrahydrochinolin (durch Reduction des o-ana-Dimethylchinolins)[8]).

Ein n-α-o-Trimethyltetrahydrochinolin entsteht aus dem α-o-Dimethyltetrahydrochinolin mit Jodmethyl[9]), α-o-p-Trimethyltetrahydrochinolin aus o-p-Dimethylchinaldin[10]).

Von Derivaten des Tetrahydrochinolins mit längeren Seitenketten sind noch die folgenden zu erwähnen, welche sämmtlich durch Reduction der ihnen entsprechenden normalen Chinoline oder durch Alkylirung von Hydrochinolinen dargestellt worden sind:

n-Aethyltetrahydrochinolin[11]).
α-Aethyltetrahydrochinolin[12]).
γ-Aethyltetrahydrochinolin[12]).
α-Methyl-n-äthyltetrahydrochinolin[13]).
β-Methyl-α-äthyltetrahydrochinolin[14]).
α-Aethyl-β-o-dimethyltetrahydrochinolin[15]).
α-Aethyl-β-m-dimethyltetrahydrochinolin[15]).
α-Aethyl-β-p-dimethyltetrahydrochinolin[15]).
α-Aethyl-n-β-p-trimethyltetrahydrochinolin[16]).
α-Hexyl-β-amyltetrahydrochinolin[17]).

α-Phenyltetrahydrochinolin[18]). Von dieser Verbindung sind einige im Phenylrest substituirte Derivate bekannt, welche durch Reduction der entsprechenden normalen substituirten Phenylchinoline entstehen[19]).

---

[1]) Hoffmann u. Königs, B. 16, 732. — [2]) Jackson, B. 14, 890. Döbner u. v. Miller, B. 16, 2467. Möller, A. 242, 313. — [3]) Knorr u. Klotz, B. 19, 3300. — [4]) Döbner u. v. Miller, B. 16, 2468. Möller, A. 242, 316. — [5]) Döbner u. v. Miller, B. 16, 2469, 2471. — [6]) E. Fischer u. Steche, A. 242, 356. — [7]) Knorr u. Klotz, B. 19, 3301. — [8]) Behrend, B. 18, 3165. — [9]) Döbner u. v. Miller, B. 16, 2470. — [10]) Panajotow, B. 20, 34. — [11]) Wischnegradsky, B. 13, 2400. Claus u. Stegelitz, B. 17, 1329. — [12]) Reher, B. 19, 2998, 3000. — [13]) Möller, A. 242, 321. — [14]) Kugler, B. 17, 1716. — [15]) Harz, B. 18, 3387, 3399, 3401. — [16]) Harz, B. 18, 3388. — [17]) Spady, B. 17, 1720. — [18]) Döbner u. v. Miller, B. 19, 1198. — [19]) v. Miller u. Kinkelin, B. 18, 1905, 1907. Weidel, M. 8, 140.

p-Phenyltetrahydrochinolin [1]).
n-Methyl-p-phenyltetrahydrochinolin [2]).
α-(m-Amidophenyl)-β-methylchinolin [3]).

Tetrahydrochinolin, $C_9H_{11}N$.

Tetrahydrochinolin ist flüssig, erstarrt bei Winterkälte zu farblosen Nadeln; siedet unter 724 mm Druck bei 244 bis 246°. Das salzsaure Salz bildet Prismen vom Schmelzpunkt 180 bis 181°, das Sulfat Prismen vom Schmelzpunkt 136 bis 137°. Die Nitrosoverbindung, $C_9H_{10}N.NO$, ist ein gelbliches Oel, welches durch Reduction das Hydrazin, $C_9H_{10}N.NH_2$, bildet. Dieses stellt weisse Krystalle vom Schmelzpunkt 55 bis 56°, Siedepunkt 255° dar. Mit Quecksilberoxyd entsteht das Tetrazon, $C_9H_{10}.N.N:N.N.C_9H_{10}$, welches in farblosen Nadeln krystallisirt und bei 160° schmilzt. Bei energischer Einwirkung von salpetriger Säure auf Tetrahydrochinolin entsteht ein Nitronitrosotetrahydrochinolin, gelbe Nadeln vom Schmelzpunkt 137 bis 138°. Das Nitrosamin des Tetrahydrochinolins lagert sich beim Erwärmen seiner salzsauren alkoholischen Lösung auf 25° in p-Nitrosotetrahydrochinolin um. Tetrahydrochinolinharnstoff, $C_9H_{10}N.CO.NH_2$, bildet weisse Nadeln vom Schmelzpunkt 146,5°. Acetyltetrahydrochinolin ist flüssig, Siedepunkt 295°; die Benzoylverbindung bildet grosse, farblose Krystalle. Mit Benzaldehyd condensirt sich Tetrahydrochinolin zu Phenylditetrahydrochinolylmethan [4]):

$$\begin{array}{l}C_6H_5.CH.C_9H_{10}N \\ \qquad\quad \dot{C}_9H_{10}N\end{array},$$

eine schwefelgelbe, mikrokrystallinische Substanz vom Schmelzpunkt 152 bis 153°. Das entsprechende, aus p-Nitrobenzaldehyd entstehende p-Nitrophenylditetrahydrochinolylmethan schmilzt bei 177°.

Methyltetrahydrochinoline, $C_9H_{10}N.CH_3$.

n-Methyltetrahydrochinolin ist ein Oel vom Siedepunkt 242 bis 244°. Das Platindoppelsalz schmilzt bei 177°, das Jodmethylat bildet kurze, dicke Prismen. Das Sulfat des n-Methyltetrahydrochinolins wird unter dem Namen Kairolin als Antipyreticum verwendet.

α-Methyltetrahydrochinolin, Tetrahydrochinaldin, ist flüssig; siedet bei 246 bis 248°. Die Lösungen seiner Salze werden von Oxydationsmitteln blutroth gefärbt. Durch salpetrige Säure entsteht Nitrosotetrahydrochinaldin (ein gelbes Oel) und Nitronitrosotetrahydrochinaldin, goldgelbe Blättchen vom Schmelzpunkt 152°.

γ-Methyltetrahydrochinolin, Tetrahydrolepidin, ist ein stark lichtbrechendes Oel vom Siedepunkt 250 bis 253°.

Dimethyltetrahydrochinoline, $C_9H_9N(CH_3)_2$.

n-α-Dimethyltetrahydrochinolin, n-Methyltetrahydrochinaldin, ist eine farblose Flüssigkeit vom Siedepunkt 247 bis 248°; das Jodmethylat bildet farblose, kleine Nadeln vom Schmelzpunkt 205°. Mit Silberoxyd bildet es die Ammoniumbase.

n-β-Dimethyltetrahydrochinolin ist ein wasserhelles Oel, das bei 239° siedet; das Pikrat bildet hellgelbe Tafeln vom Schmelzpunkt 161 bis 162°,

---

[1]) La Coste u. Sorger, A. 230, 1. — [2]) La Coste u. Sorger, A. 230, 30. — [3]) v. Miller u. Kinkelin, B. 19, 535. — [4]) Einhorn, B. 19, 1243.

das Jodmethylat krystallisirt in feinen Blättchen oder Nadeln vom Schmelzpunkt 250 bis 251°.

n-γ-Dimethyltetrahydrochinolin siedet bei 255° und liefert ein orangerothes, öliges Nitrosoproduct.

α-o-Dimethyltetrahydrochinolin, o-Methyltetrahydrochinaldin, ist eine farblose Flüssigkeit vom Siedepunkt 260 bis 262°. Das Platindoppelsalz krystallisirt in braunrothen, runden Aggregaten concentrisch gruppirter Nadeln.

α-p-Dimethyltetrahydrochinolin, p-Methyltetrahydrochinaldin, siedet bei 267°; durch Eisenchlorid werden seine Salze roth gefärbt.

o-ana-Dimethyltetrahydrochinolin siedet bei 271°, das Hydrochlorat krystallisirt in feinen Nadeln oder durchsichtigen sechsseitigen Täfelchen.

Trimethyltetrahydrochinoline, $C_9H_8N(CH_3)_3$.

n-α-o-Trimethyltetrahydrochinolin, n-o-Dimethyltetrahydrochinaldin, siedet bei 242 bis 245°.

α-o-p-Trimethyltetrahydrochinolin, o-p-Dimethyltetrahydrochinaldin, siedet zwischen 200 bis 250°; mit verdünnter Salpetersäure färbt es sich roth. Das Platindoppelsalz bildet orangefarbene Blättchen.

Aethyltetrahydrochinoline, $C_9H_{10}N(C_2H_5)$.

n-Aethyltetrahydrochinolin ist ein farbloses Oel vom Siedepunkt 255°; das Platindoppelsalz bildet goldgelbe Blättchen vom Schmelzpunkt 160°; das Quecksilberdoppelsalz schmilzt bei 65°, das Cadmiumdoppelsalz bei 105°. Das Jodmethylat stellt farblose, bei 179° schmelzende Krystalle dar.

α-Aethyltetrahydrochinolin siedet bei 259 bis 263°; das Chlorhydrat krystallisirt in weissen Nadeln; die Nitrosoverbindung bildet schwere, braunrothe Tropfen; Eisenchlorid färbt die Lösungen der Salze blutroth.

γ-Aethyltetrahydrochinolin siedet bei 271 bis 275°. Eisenchlorid färbt die Lösungen der Salze blutroth.

Methyläthyltetrahydrochinoline, $C_9H_9N(CH_3)(C_2H_5)$.

n-Aethyl-α-methyltetrahydrochinolin, n-Aethyltetrahydrochinaldin, ist eine farblose, bei 256° siedende Flüssigkeit; das Platinsalz bildet rothe, körnige Krystalle, das Jodmethylat farblose, bei 187° schmelzende Nadeln.

α-Aethyl-β-methyltetrahydrochinolin siedet bei 260 bis 262°; das Nitrosoderivat ist gelbroth, das Platinsalz bildet hellgelbe Krystalle, das Chlorhydrat concentrisch gruppirte, farblose Nädelchen.

Dimethyläthyltetrahydrochinoline, $C_9H_8N(CH_3)_2C_2H_5$.

α-Aethyl-β-o-dimethyltetrahydrochinolin ist ein gelblich gefärbtes Oel vom Siedepunkt 274 bis 276°.

α-Aethyl-β-m-dimethyltetrahydrochinolin stellt ein schwach gelb gefärbtes, bei 282 bis 285° siedendes Oel dar.

α-Aethyl-β-p-dimethyltetrahydrochinolin ist farblos, stark lichtbrechend; siedet bei 285 bis 286°; die Nitrosoverbindung ist ein rothes, allmälig erstarrendes Oel.

Trimethyläthyltetrahydrochinolin, $C_9H_7N(CH_3)_3C_2H_5$.

α-Aethyl-n-β-p-trimethyltetrahydrochinolin siedet bei 275 bis 280⁰; das Platindoppelsalz krystallisirt in Nadeln mit 2 Mol. Wasser.

Amylhexyltetrahydrochinolin, $C_9H_9N \cdot C_5H_{11} \cdot C_6H_{13}$.

α-Hexyl-β-amyltetrahydrochinolin ist nicht genauer beschrieben.

Phenyltetrahydrochinoline, $C_9H_{10}N \cdot C_6H_5$.

α-Phenyltetrahydrochinolin ist ein farbloses, zähflüssiges Oel vom Siedepunkt 341 bis 344⁰. Das Chlorhydrat krystallisirt in feinen Nadeln, das Nitrosoderivat ist ein gelbes, zähflüssiges, auch in der Kälte nicht erstarrendes Oel. α-(m-Nitrophenyl-)tetrahydrochinolin stellt hellgelbe, bei 100 bis 101⁰ schmelzende Täfelchen dar; die Nitrosoverbindung krystallisirt in farblosen, bei 71⁰ schmelzenden Nädelchen. α-(m-Amidophenyl-)tetrahydrochinolin ist syrupös, reducirt ammoniakalische Silberlösung unter Spiegelbildung; das Chlorhydrat bildet röthliche, monokline Täfelchen; die Nitrosoverbindung ist rothgelb, in Säuren löst sie sich mit fuchsinrother Farbe. α-(p-Oxyphenyl-)tetrahydrochinolin ist ein farbloser, krystallinisch erstarrender Syrup.

p-Phenyltetrahydrochinolin ist harzartig und an der Luft veränderlich; das Hydrochlorat krystallisirt mit $1^1/_2$ Mol. Wasser in farblosen, bei 204⁰ schmelzenden Nädelchen, das Pikrat bildet Nadeln vom Schmelzpunkt 165⁰. Die Nitrosoverbindung stellt gelbe, bei 111 bis 112⁰ schmelzende Krystalle dar. Das Acetylderivat schmilzt bei 99 bis 100⁰, das Benzoylderivat bei 137⁰.

Methylphenyltetrahydrochinoline, $C_9H_9N \cdot CH_3 \cdot C_6H_5$.

n-Methyl-p-phenyltetrahydrochinolin bildet ein bei 147⁰ schmelzendes Pikrat; das Jodmethylat stellt gelbe, blätterige oder prismatische Krystalle vom Schmelzpunkt 194 bis 195⁰ dar.

α-(m-Amidophenyl-)β-methyltetrahydrochinolin reducirt ammoniakalische Silberlösung; das Diacetylproduct bildet farblose, dünne Prismen vom Schmelzpunkt 178⁰, unlöslich in Säuren.

Tetrahydrochinolinsulfosäure.

Es ist nur eine und zwar die ana-Tetrahydrochinolinsulfosäure bekannt. Dieselbe entsteht aus o-Brom-ana-chinolinsulfosäure durch Reduction mit Zinn und Salzsäure. Es findet also bei dieser Reaction nicht nur eine Addition von vier Wasserstoffatomen, sondern auch ein Ersatz des Bromatoms der Bromsulfosäure durch Wasserstoff statt [1]).

ana-Tetrahydrochinolinsulfosäure, $C_9H_{10}NSO_3H$, krystallisirt mit 1 Mol. Wasser je nach der Concentration ihrer Lösungen entweder in rhombischen Nadeln oder in monoklinen Tafeln. Mit Eisenchlorid entsteht in den Lösungen eine Braunfärbung, welche beim Schütteln in Purpurfarbe, beim Erwärmen in Grasgrün übergeht.

---

[1]) Lellmann u. Lange, B. 20, 3084.

Hydroxylderivate der Tetrahydrochinoline.

Wir haben im Obigen gesehen, dass das Kynurin bei der Behandlung mit Zinn und Salzsäure nicht, wie zu erwarten war, ein Oxytetrahydrochinolin liefert, sondern dass unter Ersatz der Hydroxylgruppe durch Wasserstoff Tetrahydrochinolin entsteht. Anders verhalten sich die im Benzolkern hydroxylirten Chinoline; wenn man dieselben mit Zinn und Salzsäure kocht, so gehen sie in die ihnen entsprechenden Tetrahydroverbindungen über. Es sind auf diese Weise sämmtliche vier möglichen, im Benzolkern hydroxylirten Tetrahydrochinoline gewonnen worden [1]).

Von diesen haben das o- und das p-Oxytetrahydrochinolin eine besondere technische Wichtigkeit erlangt, weil sie sowohl selbst als auch besonders ihre Derivate sich als antipyretische Heilmittel bewährt haben. In dieser Richtung sind besonders hervorzuheben das n-Aethyl-o-oxytetrahydrochinolin, welches unter dem Namen „Kairin" Anwendung in der Medicin findet, und das p-Methoxytetrahydrochinolin oder „Thallin".

Die Aether der Oxytetrahydrochinoline können sowohl durch Reduction der Aether der Oxychinoline als auch durch Aetherificiren der Oxytetrahydrochinoline selbst gewonnen werden [1]).

Von den Hydroxylderivaten alkylirter Tetrahydrochinoline sind einige am Stickstoff substituirte Verbindungen aus den Oxytetrahydrochinolinen selbst durch Einwirkung von Jodalkylen gewonnen worden [1]), ausserdem kennt man ein o-Oxy-γ-methyltetrahydrochinolin [2]) und ein o-Oxytetrahydrochinaldin [3]).

Von Tetrahydrochinolinen, welche zwei Hydroxylgruppen enthalten, ist nur eines bekannt, es ist das α-γ-Dioxytetrahydrochinolin, dessen Acetylderivat sich bildet, wenn man das Chinisatoxim mit Zinkstaub und Essigsäure reducirt [4]):

$$C_6H_4\begin{cases}CO \\ C.NOH \\ COH \\ N\end{cases} + CH_3CO_2H + 5H_2 = C_6H_4\begin{cases}CHOH \\ CH_2 \\ CHOH \\ NCOCH_3\end{cases} + 2H_2O + NH_3.$$

Chinisatoxim — α-γ-Dioxy-n-acetyltetrahydrochinolin

Oxytetrahydrochinoline, $C_9H_{10}N.OH$.

o-Oxytetrahydrochinolin bildet schmale Blättchen vom Schmelzpunkt 121 bis 122°, sein Nitrosoderivat krystallisirt in gelblichen Tafeln, die bei 67 bis 68° schmelzen. Der Methyläther (Tetrahydrochinanisol)

[1]) Bedall u. O. Fischer, B. 14, 442, 1366, 2570. O. Fischer, B. 16, 712. O. Fischer u. Renouf, B. 17, 755. O. Fischer u. Kohn, B. 19, 1040. Skraup, M. 3, 558, 567; 6, 760. Riemerschmied, B. 16, 723. — [2]) O. Fischer u. Willmack, B. 17, 441. — [3]) Döbner u. v. Miller, B. 17, 1706. — [4]) Baeyer u. Homolka, B. 16, 2217.

bildet lange Prismen, sein Nitrosoderivat krystallisirt in Prismen vom Schmelzpunkt 80°. Der Aethyläther ist flüssig, siedet bei 275 bis 276°, sein Nitrosoderivat bildet gelbe Prismen; das Acetylderivat ist ein hellgelbes, bei 307° siedendes Oel. Mit Chloressigsäure bildet o-Oxytetrahydrochinolin die Verbindung $C_9H_9NOH.CH_2CO_2H$, Kairocoll, welches lange, weisse, bei 66° schmelzende Nadeln darstellt.

m-Oxytetrahydrochinolin ist nicht näher beschrieben worden.

p-Oxytetrahydrochinolin; der Methyläther (Thallin) bildet dicke Prismen vom Schmelzpunkt 42 bis 43°, siedet bei 283°, das Sulfat krystallisirt mit 2 Mol. Wasser, das Pikrat schmilzt bei 162°, das Acetylderivat bildet Prismen vom Schmelzpunkt 46 bis 47°. Beim Bromiren von Thallin entsteht ein Körper von der Zusammensetzung $C_{10}H_6Br_3NO$. Die Salze des Thallins färben sich mit Oxydationsmitteln grün.

ana-Oxytetrahydrochinolin krystallisirt in sternförmig gruppirten Nadeln vom Schmelzpunkt 116 bis 117°, sublimirt unzersetzt, Eisenchlorid färbt die wässerige Lösung tiefroth, das Nitrosoderivat krystallisirt in Täfelchen.

Methyloxytetrahydrochinoline, $C_9H_9N.OH.CH_3$.

n-Methyl-o-oxytetrahydrochinolin bildet tafelförmige, rhombische Krystalle vom Schmelzpunkt 114°. Es löst sich in Säuren und Alkalien, mit Eisenchlorid färbt sich die wässerige Lösung tiefbraun und setzt braune Flocken ab; überschüssiges Eisenchlorid erzeugt eine tiefschwarze Färbung, mit Ferrocyankalium entsteht ein in bläulichgrünen Nädelchen krystallisirender Niederschlag. Das Hydrochlorat (Kairin) enthält 1 Mol. Krystallwasser. Das Jodmethylat bildet weisse, zolllange Prismen vom Schmelzpunkt 215 bis 216°. Der Methyläther ist flüssig, siedet bei 256 bis 258°, sein Jodmethylat schmilzt bei 175°, mit Silberoxyd entsteht die Ammoniumbase. Der Aethyläther ist eine bei 269 bis 270° siedende Flüssigkeit.

n-Methyl-p-oxytetrahydrochinolin; der Methyläther (Methylthallin) siedet bei 277 bis 278,5°. Sein Jodmethylat schmilzt bei 223 bis 224°.

α-Methyl-o-oxytetrahydrochinolin, o-Oxytetrahydrochinaldin, ist eine bei 278 bis 282° siedende Flüssigkeit; sein Methyläther siedet bei 270°, das Chlorhydrat bildet bei 150° sublimirende Krystalle.

γ-Methyl-o-oxytetrahydrochinolin krystallisirt in Nadeln oder Blättchen, das Nitrosoderivat bildet gelbe Nadeln.

Dimethyloxytetrahydrochinolin, $C_9H_8N.OH(CH_3)_2$.

n-α-Dimethyl-o-oxytetrahydrochinolin, n-Methyl-o-oxytetrahydrochinaldin, ist ein farbloses Oel vom Siedepunkt 260 bis 262°. Das Platindoppelsalz bildet sternförmig gruppirte Nadeln.

Aethyloxytetrahydrochinolin, $C_9H_9N.OH.C_2H_5$.

n-Aethyl-o-oxytetrahydrochinolin bildet blendendweisse, monokline Tafeln oder Blättchen, die bei 76° schmelzen; Eisenchlorid färbt die alkoholische Lösung dunkelbraun, salpetrige Säure bildet einen gelben Farbstoff; das Hydrochlorat (Kairin A) krystallisirt in rhombischen Prismen. Der Aethyläther siedet bei 266 bis 268°, allmälig erstarrt er und schmilzt dann bei 33°, das Jodäthylat desselben krystallisirt in farblosen Prismen vom Schmelzpunkt 136 bis 137°. Das Acetylderivat bildet dicke Prismen vom Schmelzpunkt 63 bis 64°, das Jodäthylat Prismen vom Schmelzpunkt 160°.

n-Aethyl-p-oxytetrahydrochinolin; der Methyläther siedet bei 287 bis 287,5°.

n-Aethyl-ana-oxytetrahydrochinolin bildet strahlige, bei 73° schmelzende Krystalle; das Hydrochlorat krystallisirt mit 1 Mol. Wasser in weissen Blättchen und Tafeln.

Benzyloxytetrahydrochinolin, $C_9H_9N.OH.C_7H_7$.

n-Benzyl-p-oxytetrahydrochinolin; nur der Methyläther ist dargestellt worden, derselbe wird von Eisenchlorid roth gefärbt.

Aethylen-di-oxytetrahydrochinolin, $C_9H_9N.OH.C_2H_4.C_9H_9N.OH$.

n-Aethylen-di-o-oxytetrahydrochinolin (aus o-Oxytetrahydrochinolin und Aethylenbromid) krystallisirt in kleinen, seideglänzenden Prismen vom Schmelzpunkt 233°; Eisenvitriol färbt die alkoholische Lösung violett, concentrirte Salpetersäure carminroth, Ferrocyankalium erzeugt einen weissen, voluminösen Niederschlag.

Dioxytetrahydrochinolin, $C_9H_9N(OH)_2$.

α-γ-Dioxytetrahydrochinolin; das Acetylderivat krystallisirt in langen, farblosen, atlasglänzenden Nadeln, an der Luft bildet es einen violettrothen Farbstoff, in wenig Alkali löst es sich mit violetter, im Ueberschuss mit blauer Farbe.

Nitroso-, Nitro- und Amidoderivate der Tetrahydrochinoline.

Diejenigen Nitrosoderivate von Tetrahydrochinolinen, welche die Nitrosogruppe an Stickstoff gebunden enthalten, die also als Nitrosamine aufzufassen sind, sind schon bei den Substanzen, aus denen sie durch salpetrige Säure entstehen, beschrieben worden. Durch Reduction bilden sie n-Amidotetrahydrochinoline, welche Hydrazine darstellen.

Das n-Nitrosotetrahydrochinolin erleidet beim Erwärmen seiner mit alkoholischer Salzsäure versetzten alkoholischen Lösung auf 25° eine eigenthümliche Umwandlung; es wird nämlich in Folge einer Wanderung der Nitrosogruppe in p-Nitrosotetrahydrochinolin übergeführt[1]):



Ganz dieselbe Reaction findet unter gleichen Bedingungen beim o-Methyl-n-nitrosotetrahydrochinolin statt, welches dabei in o-Methyl-p-nitroso-tetrahydrochinolin übergeht[2]). Das p-Nitrosotetrahydrochinolin erleidet beim Erhitzen die schon früher (S. 24) beschriebene Umlagerung in p-Amidochinolin.

---

[1]) O. Fischer u. Hepp, B. 20, 1250. Ziegler, B. 21, 862. — [2]) Ziegler, B. 21, 866.

Beim Reduciren mit Zinn und Salzsäure gehen beide p-Nitrosoverbindungen in die entsprechenden p-Amidokörper über [1]).

Dasselbe p-Amidotetrahydrochinolin, welches durch Reduction der Nitrosoverbindung entsteht, bildet sich auch beim Reduciren von p-Amidochinolin, woraus hervorgeht, dass das aus n-Nitrosotetrahydrochinolin durch Umlagerung entstehende Product in der That als p-Verbindung anzusehen ist [2]).

Durch directe Einwirkung von salpetriger Säure auf n-Methyltetrahydrochinolin entsteht ein Nitrosoderivat, indem die Nitrosogruppe an eines der Kohlenstoffatome des Chinolinringes tritt [3]). Die Reaction ist ganz analog der Bildung von p-Nitrosodimethylanilin aus Dimethylanilin.

Beim Nitriren von n-Methyltetrahydrochinolin in der Kälte bilden sich Mono- und Dinitromethyltetrahydrochinolin, von denen das erstere bei der Reduction ein Amidotetrahydrochinolin liefert [4]).

Endlich ist aus dem o-Aethoxy-n-äthyltetrahydrochinolin beim Nitriren ein Dinitroderivat erhalten worden [5]).

Nitrosoverbindungen.

p-Nitrosotetrahydrochinolin, $C_9H_{10}N.NO$, bildet stahlblaue, derbe Krystalle vom Schmelzpunkt 134⁰. Das Nitrosamin bildet moosgrüne Nadeln vom Schmelzpunkt 98⁰.

p-Nitroso-o-methyltetrahydrochinolin, $C_9H_9N.NO.CH_3$, krystallisirt in stahlblauen Krystallen vom Schmelzpunkt 140⁰.

?-Nitroso-n-methyltetrahydrochinolin, $C_9H_9N.NO.CH_3$, bildet grüne Blättchen.

Amidoverbindungen.

p-Amidotetrahydrochinolin, $C_9H_{10}N.NH_2$, bildet stark lichtbrechende, hexagonale Krystalle vom Schmelzpunkt 97⁰; die wässerige Lösung wird von Eisenchlorid violett, auf Zusatz von Salzsäure grün gefärbt; das Pikrat schmilzt bei 176⁰, das Oxalat bei 168⁰. Das Diacetylderivat krystallisirt in concentrisch gruppirten, bei 172⁰ schmelzenden Nadeln. Das p-Dimethylamidotetrahydrochinolindijodmethylat, $C_9H_{10}N.N(CH_3)_2 + 2CH_3J$, schmilzt bei 171⁰.

p-Amido-o-methyltetrahydrochinolin, $C_9H_9N.NH_2.CH_3$; die wässerige Lösung wird von Eisenchlorid roth gefärbt, die salzsaure grün. Das Hydrochlorat schmilzt bei 166⁰.

?-Amido-n-methyltetrahydrochinolin, $C_9H_9N.NH_2.CH_3$ (durch Reduction der Nitroverbindung erhalten), ist ein gelbes Oel.

Nitroderivate.

?-Nitro-n-methyltetrahydrochinolin, $C_9H_9N.NO_2.CH_3$, krystallisirt in langen, rothen Nadeln vom Schmelzpunkt 93 bis 94⁰. Es löst sich in concentrirten Säuren.

---

[1]) Ziegler, B. 21, 862, 866. — [2]) O. Fischer u. Hepp, B. 20, 1250. Ziegler, B. 21, 862. — [3]) Feer u. Königs, B. 18, 2389. — [4]) Feer u. Königs, B. 18, 2390. — [5]) O. Fischer u. Kohn, B. 19, 1048.

?-Dinitro-n-methyltetrahydrochinolin, $C_9H_8N.(NO_2)_2CH_3$, bildet goldgelbe Blättchen vom Schmelzpunkt 148°.

?-Dinitro-o-äthoxy-n-äthyltetrahydrochinolin, $C_9H_7N(NO_2)_2 . OC_2H_5 . C_2H_5$, krystallisirt in gelben, bei 76 bis 77° schmelzenden Prismen. In concentrirten Säuren ist es löslich.

Halogenderivate der Tetrahydrochinoline.

Lässt man Brom in verdünnter Lösung in der Kälte auf Chinolin einwirken, so bildet sich, wie schon früher erwähnt wurde, ein Tetrabromid oder Tetrabromtetrahydrochinolin. Beim Eintragen von Natriumamalgam in die alkoholische Lösung von Tetrabromchinolin findet ein Ersatz von zwei Bromatomen durch Wasserstoff statt und es entsteht Dibromtetrahydrochinolin [1]).

Wir haben im Früheren gesehen, dass die Einwirkung der Halogene auf die Halogenalkylverbindungen des Chinolins gemässigter verläuft, als bei Anwendung des Chinolins selbst, und dass man hierbei die Halogenalkylate von Dihalogendihydrochinolinen erhält. Lässt man jedoch das Halogen längere Zeit und im Ueberschuss einwirken, so entstehen auch die Halogenalkyladditionsproducte von Tetrahalogentetrahydrochinolinen [2]).

Auch durch directes Bromiren von Tetrahydrochinolinen sind deren Bromderivate dargestellt worden, doch muss man die Operation sehr vorsichtig ausführen, da bei zu energischer Einwirkung des Broms leicht Oxydation unter Abspaltung von Wasserstoff resp. Bromwasserstoff stattfindet.

Aus Tetrahydrochinolin und Brom erhält man ein Gemenge von Mono- und Dibromtetrahydrochinolin [3]), von denen das letztere ein Bromatom an Stickstoff gebunden enthält. Ist das an Stickstoff gebundene Wasserstoffatom im Ausgangsmaterial substituirt, so findet der Eintritt nur eines Bromatoms statt, so entsteht aus n-Methyltetrahydrochinolin Monobrom-n-methyltetrahydrochinolin, aus n-Acetyltetrahydrochinolin Monobrom-n-acetyltetrahydrochinolin. Durch Abspaltung der Acetylgruppe erhält man aus letzterem ein Monobromtetrahydrochinolin [4]). Aus dem o-Aethoxytetrahydrochinolin und dem o-Aethoxy-n-äthyltetrahydrochinolin bilden sich gleichfalls Monobromderivate [5]).

Schliesslich ist hier noch eine Verbindung zu erwähnen, welche sich aus dem bereits öfters besprochenen Trichlorketodihydrochinolin (vergl. S. 150) durch Addition von zwei Chloratomen bildet und welche ein m-m-p-ana-ana-Pentachlor-o-ketotetrahydrochinolin der Formel:

---

[1]) Grimaux, Bl. 38, 124. Claus u. Istel, B. 15, 822. — [2]) Claus u. Collischonn, B. 19, 2505 bis 2507. — [3]) Hoffmann u. Königs, B. 16, 737. — [4]) Endemann, A. C. S. 7, 222. — [5]) O. Fischer u. Renouf, B. 17, 760.

CCl₂ CH
CHCl CH
CCl₂ CH
CO N

darstellt.

Dieser Körper entsteht, wenn man das Trichlorketodihydrochinolin mit Braunstein und Salzsäure im zugeschmolzenen Rohre erhitzt. Die Substanz ist nur in ihren Salzen bekannt; zersetzt man ihr Hydrochlorat mit Natriumbisulfit, so entsteht m-p-ana-Trichlor-o-oxychinolin[1]):

$$C_9H_4N.Cl_5.O + H_2O = C_9H_3.N.Cl_3.OH + HCl + HOCl.$$

Chlorderivate.

Tetrachlortetrahydrochinolin, $C_9H_7N.Cl_4$; das Jodpropylat krystallisirt in schwefelgelben, verfilzten, feinen Nädelchen vom Schmelzpunkt 144 bis 145°.

m-m-p-ana-ana-Pentachlor-o-ketotetrahydrochinolin, $C_9H_4N.Cl_5.O$; das Platindoppelsalz stellt einen strohgelben Niederschlag dar, es giebt sehr leicht Chlorwasserstoff ab.

Bromderivate.

Bromtetrahydrochinolin, $C_9H_{10}N.Br$ (aus der Acetylverbindung). schmilzt bei 33°; das Acetylderivat ist nicht näher beschrieben.

Brom-n-methyltetrahydrochinolin, $C_9H_9N.CH_3.Br$.

Brom-o-äthoxytetrahydrochinolin, $C_9H_9N.Br.OC_2H_5$, bildet trikline Krystalle vom Schmelzpunkt 44,5°. Die Nitrosoverbindung krystallisirt in weichen, glänzenden Blättchen vom Schmelzpunkt 86°.

Brom-n-äthyl-o-äthoxytetrahydrochinolin, $C_9H_8N.Br.C_2H_5.OC_2H_5$, krystallisirt in zolllangen, monoklinen Prismen vom Schmelzpunkt 35°. Das Pikrat bildet gelbe, bei 174° schmelzende Nadeln. Das Nitrosamin stellt kleine, braune Krystalle vom Schmelzpunkt 85 bis 86° dar.

n-?-Dibromtetrahydrochinolin, $C_9H_9N.Br_2$(aus Tetrahydrochinolin); das Chlorhydrat schmilzt bei 162°; das Bromhydrat bildet weisse, seideglänzende Nadeln vom Schmelzpunkt 192°.

Dibromtetrahydrochinolin, $C_9H_9NBr_2$, krystallisirt in Tafeln vom Schmelzpunkt 65 bis 66°; das Hydrochlorat bildet bei 74 bis 75° schmelzende Nädelchen, das Platindoppelsalz krystallisirt mit 2 Mol. Wasser, das Oxalat schmilzt bei 171°.

Tetrabromtetrahydrochinolin, $C_9H_7NBr_4$, bildet rothe Nadeln. Das Jodpropylat stellt ein orangerothes Pulver dar.

Jodderivate.

Tetrajodtetrahydrochinolin, $C_9H_7NJ_4$; das Chlorpropylat ist nicht rein erhalten worden; das Brompropylat bildet fast schwarze Nadeln mit grünem Reflex, die bei 49° schmelzen; das Jodpropylat krystallisirt in verwachsenen, jodähnlichen Täfelchen vom Schmelzpunkt 50°.

---

[1]) Hebebrand, B. 21, 2977.

Carbonsäuren der Tetrahydrochinoline.

Die Carbonsäuren der Tetrahydrochinolinreihe sind sämmtlich aus den entsprechenden Chinolincarbonsäuren dargestellt worden; sie lösen sich sowohl in Alkalien wie in Mineralsäuren, indem sie mit den Repräsentanten dieser beiden Körperclassen Salze zu bilden vermögen. Die basische Natur tritt in ihnen mehr hervor, als in den Carbonsäuren der normalen Chinoline. Durch Einwirkung von Jodalkylen gehen sie in n-Alkylderivate über.

Von den hierher gehörigen Verbindungen sind die folgenden dargestellt worden:

Tetrahydrocinchoninsäure aus Cinchoninsäure[1]).

ana-Tetrahydrochinolincarbonsäure aus ana-Chinolincarbonsäure[2]).

Durch Einwirkung von Methyljodid sind die n-Methylderivate dieser Säuren erhalten worden.

Aus der o-Oxychinolincarbonsäure, welche sich aus o-Oxychinolin und Tetrachlorkohlenstoff bildet[3]), sowie aus derjenigen, welche aus o-Oxychinolin beim Erhitzen mit Kohlensäure entsteht[4]), sind zwei o-Oxytetrahydrochinolincarbonsäuren dargestellt und die erstere in das n-Aethylderivat, die zweite in die n-Methylverbindung übergeführt worden.

Die n-Methyltetrahydrocinchoninsäure zeigt ein eigenthümliches Verhalten; sie spaltet beim Erhitzen Wasser ab und liefert ein Destillat, welches aus dem Anhydrid:

$$CH_3\,C_9H_9N.CO.O.CO.C_9H_9N.CH_3$$

besteht. Erhitzt man dieses Anhydrid mit Aetzkali auf 180°, so entsteht das Kaliumsalz einer mit der Methyltetrahydrocinchoninsäure isomeren Säure, welche jedoch die Methylgruppe nicht mehr an Stickstoff, sondern an Kohlenstoff gebunden enthält. Diese Säure ist als Homotetrahydrocinchoninsäure bezeichnet worden. In ihr lässt sich wiederum ein Wasserstoffatom durch die Methylgruppe ersetzen und man gelangt so zu einer n-Methylhomotetrahydrocinchoninsäure[5]).

Tetrahydrochinolincarbonsäuren, $C_9H_{10}N.CO_2H$.

γ-Tetrahydrochinolincarbonsäure, Tetrahydrocinchoninsäure, das Nitrosoderivat krystallisirt in gelblichweissen Nadeln vom Schmelzpunkt 137°, das Acetylderivat bildet grosse, glänzende Prismen vom Schmelzpunkt 164,5°.

ana-Tetrahydrochinolincarbonsäure krystallisirt in langen, farblosen Nadeln oder Blättchen vom Schmelzpunkt 146 bis 147°, das Nitrosoderivat bildet schwach gelb gefärbte Prismen.

---

[1]) Weidel, M. **2**, 29; **3**, 61. — [2]) O. Fischer u. Körner, B. **17**, 765. Lellmann u. Alt, A. **237**, 307. — [3]) Lippmann u. Fleissner, M. **8**, 311. — [4]) Schmitt u. Engelmann, B. **20**, 1219. — [5]) Weidel u. Hazura, M. **5**, 643.

Methyltetrahydrochinolincarbonsäuren, $C_9H_9N.CH_3.CO_2H$.

n-Methyl-γ-tetrahydrochinolincarbonsäure, n-Methyltetrahydrocinchoninsäure, krystallisirt mit 1 Mol. Wasser in grossen, prismatischen Krystallen vom Schmelzpunkt 169 bis 170°. Beim Erhitzen auf 190° entsteht das Anhydrid, $C_{22}H_{24}N_2O_3$, ein stechend riechendes Oel, das bei 297 bis 299° siedet.

?-Methyl-γ-tetrahydrochinolincarbonsäure, Homotetrahydrocinchoninsäure, stellt weisse, perlmutterglänzende, bei 125° schmelzende Schuppen dar. Das Hydrochlorat krystallisirt mit 1 Mol. Wasser in langen glasglänzenden, prismatischen Krystallen.

n-Methyl-ana-tetrahydrochinolincarbonsäure bildet Nadeln vom Schmelzpunkt 164°; das Jodmethylat stellt farblose, glänzende, prismatische Krystalle dar.

Dimethyltetrahydrochinolincarbonsäure, $C_9H_8N(CH_3)_2CO_2H$.

n-?-Dimethyl-γ-tetrahydrochinolincarbonsäure, n-Methylhomotetrahydrocinchoninsäure, krystallisirt mit 1 Mol. Wasser in prismatischen Krystallen, das Jodhydrat bildet gelbe, monokline Krystalle mit 1 Mol. Wasser.

Oxytetrahydrochinolincarbonsäuren, $C_9H_9N.OH.CO_2H$.

o-Oxy-?-tetrahydrochinolincarbonsäure (aus der mittelst Tetrachlorkohlenstoff erhaltenen o-Oxychinolincarbonsäure) bildet hellbraune, asymmetrische Krystalle, schmilzt bei 265°; das Hydrochlorat krystallisirt mit 1 Mol., das Sulfat mit 3 Mol. Wasser. Das Nitrosoderivat schmilzt bei 195°.

o-Oxy-?-tetrahydrochinolincarbonsäure (aus der mit Kohlensäure dargestellten o-Oxychinolincarbonsäure) bildet kleine, farblose Prismen mit schiefer Endfläche; das Hydrochlorat krystallisirt in kurzen, dicken, wasserfreien Prismen.

---

n-Methyl-o-oxytetrahydrochinolincarbonsäure, $C_9H_8N.CH_3.OH.CO_2H$ (aus der letztgenannten Säure), krystallisirt mit 2 Mol. Wasser, schmilzt bei 211°.

n-Aethyl-o-oxytetrahydrochinolincarbonsäure, $C_9H_8N.C_2H_5.OH.CO_2H$ (aus der zuerst aufgeführten Oxysäure), bildet rhombische Prismen vom Schmelzpunkt 220°; das Jodhydrat stellt feine, weisse Nadeln dar.

Dichinolylderivate.

Es ist früher bereits wiederholt darauf hingewiesen worden, dass die Chinaalkaloïde früher als Verbindungen angesehen wurden, deren Molekel aus zwei direct mit einander verbundenen Chinolinkernen bestehe, von denen der eine normale Structur habe, der zweite dagegen hydrirt sei.

Die künstliche Darstellung solcher aus zwei an einander gelagerten Chinolinkernen bestehender Verbindungen erschien daher von besonderem Interesse, da man hoffen durfte, auf diesem synthetischen Wege die Frage nach der Constitution der Chinaalkaloïde ihrer Lösung näher zu bringen und durch Synthese von Substanzen, welche den Alkaloïden chemisch nahe stehen, eventuell Surrogate für diese physiologisch so interessanten und wichtigen Stoffe zu gewinnen.

Die nach dieser Richtung hin unternommenen Versuche haben, wenn auch wenig praktische Erfolge, so doch eine Reihe wissenschaftlich interessanter Ergebnisse geliefert.

Was zunächst die Nomenclatur der zwei Chinolinkerne in unmittelbarer Bindung enthaltenden Verbindungen betrifft, so ist darüber Folgendes zu bemerken. Der einwerthige Rest des Chinolins, C_9H_6N, heisst Chinolyl; durch Verdoppelung dieses Restes entsteht das **Dichinolyl**, $C_9H_6N . C_9H_6N$. Das Dichinolyl ist die Stammsubstanz aller in diese Classe gehörigen Verbindungen.

Zur Bezeichnung der Stelle, an welcher die beide Chinolinkerne verbindende Affinitätskraft ihren Angriffspunkt hat, benutzt man dieselben Zeichen (α-, β-, γ- etc.) wie im Chinolin selbst. Diese Zeichen setzt man in Klammer vor den Namen der Substanz. So wäre z. B. die Verbindung:

```
     CH   CH            CH   CH
CH       C      CH  CH       C      CH

CH       C      C ——— C      C      CH
     CH   N             N    CH
```

als (α-α) Dichinolyl zu bezeichnen.

Die Substitutionsproducte der Dichinolyle werden in derselben Weise von einander unterschieden, wie das bei den Verbindungen der Chinolinreihe geschieht, nur mit dem Zusatz, dass man die beiden die Dichinolyle constituirenden Kerne als 1 und 2 bezeichnet und demgemäss sowohl die in der Klammer stehenden als auch die auf die Substituenten bezüglichen Buchstaben mit den Indices 1 und 2 versieht.

Eine Verbindung, welcher das Schema:

```
         C2H5
   /\  /\
  |  ||  |
   \/  \/ ——/\  /\
       N   |  ||  |
            \/  \/ CH3
                N
```

entspricht, wäre mithin zu benennen:

$(\alpha_1$- $p_2)$ γ_1-Aethyl-α_2-methyldichinolyl.

Wie die normalen Chinoline, so vermögen auch die Dichinolyle durch Wasserstoffaddition in hydrirte Producte überzugehen, welche man als Di-, Tetra- etc. hydrodichinolyle bezeichnet. Eine specielle Classe der Dihydrodichinolyle bilden die durch directe Aneinanderlagerung zweier Chinolinkerne entstehenden Verbindungen der Formel:

$$C_9H_7N \,.\, C_9H_7N,$$

welche man auch Dichinoline nennt.

Normale Dichinolyle.

Die Dichinolyle stellen starke zweisäurige tertiäre Basen dar, sie besitzen daher die Fähigkeit, mit Säuren Salze zu bilden, welche auf eine Molekel der Base zwei Aequivalente der Säure enthalten. Mit einer und zwei Molekeln der Halogenalkyle vermögen sie sich zu additionellen Verbindungen zu vereinigen.

Als wichtigstes Mittel zur Erkennung der Constitution der Dichinolyle dient die Oxydation derselben. Dieselbe lässt sich meistens in der Weise ausführen, dass einer der beiden Chinolinkerne aboxydirt wird, während der zweite erhalten bleibt.

Als typisches Beispiel für derartige Umwandlungen sei hier die von Weidel und Strache[1]) zuerst ausgeführte Oxydation des aus Chinolin und Natrium entstehenden Dichinolyls beschrieben. Unterwirft man diese Verbindung der Einwirkung von Kaliumpermanganat, so entsteht als erstes Oxydationsproduct eine Säure von folgender Constitution:

CO_2H
CO
NH N

Diese als Kyklothraustinsäure bezeichnete Verbindung geht bei der weiteren Oxydation über in die Säure:

CO_2H
CO_2H
CO CO_2H,
NH N

die sogenannte Pyridanthrylsäure. Da die Kyklothraustinsäure synthetisch aus Anthranilsäure und Chinaldinsäure dargestellt werden kann,

[1]) Weidel u. Strache, M. 7, 280. Weidel u. Wilhelm, M. 8, 197.

CO_2H / NH_2 + CO_2H / N = H_2O + CO_2H / CO / NH / N

so ist ihre Constitution damit sicher gestellt. Es ergiebt sich nun aus der Stellung der in der Kyklothraustinsäure enthaltenen CO-Gruppe, deren Kohlenstoffatom einerseits mit der aus einem Chinolinkern stammenden NH-Gruppe in directer Bindung steht, andererseits die α-Stellung im zweiten noch unversehrten Chinolinkern einnimmt, dass im Ausgangsmaterial die beiden Chinolinkerne beiderseits in α-Stellung mit einander verbunden waren. Dem in Rede stehenden Dichinolyl kommt mithin folgende Formel zu:

N N

d. h. es ist (α-α) Dichinolyl.

Die Methoden zur Darstellung von Dichinolylen und ihren Derivaten sind sehr mannigfaltig. Dieselben lassen sich in folgender Weise leicht systematisch ordnen. Sie bestehen:

1. In der Zusammenschweissung zweier Chinolinkerne.

2. In der Anwendung der Skraup'schen Methode auf Chinoline, welche einen Amidophenylrest enthalten, oder auf Diamidodiphenyle.

3. In der Modificirung der Döbner-Miller'schen oder

4. der Beyer'schen resp. Engler-Riehm'schen Methode in analoger Weise, wie unter 2. angegeben.

1. Zusammenschweissung zweier Chinolinkerne unter Wasserstoffaustritt.

Als einfachstes Mittel zur Gewinnung von Dichinolylen aus Chinolin dient die Einwirkung von schwachen Oxydationsmitteln auf das letztere. Man kann annehmen, dass dabei durch Entziehung eines Atoms Wasserstoff der Rest C_9H_6N—, Chinolyl, entsteht, durch dessen Verdoppelung sich Dichinolyl bildet. Diese Wasserstoffentziehung erreicht man in der Weise, dass man Sauerstoff durch ein erhitztes Gemenge von Chinolin und Chinolinchlorhydrat leitet [1]). Es bildet sich dabei (α-α)Dichinolyl. Die Reaction ist ganz analog der Bildung des α-(p-Amidophenyl)chinolins aus Chinolin, Anilin und Sauerstoff. An Stelle des Sauerstoffs kann man auch Schwefel verwenden. Chinaldin bildet, in derselben Weise behan-

[1]) Weidel, M. 8, 120.

delt, ein α_1-α_2-Dimethyldichinolyl [1]), in dem die Stelle der gemeinsamen Bindung nicht ermittelt worden ist. Das (α-α)Dichinolyl ist zuerst durch Erhitzen von Chinolin mit Natrium auf 160° dargestellt worden, wobei gleichzeitig Tetrahydrochinolin entsteht [2]). Man hat hier eine gleichzeitige Oxydation und Reduction des Chinolins anzunehmen:

$$3\,C_9H_7N + H_2 = (C_9H_6N)_2 + C_9H_{11}N.$$

Wie aus Benzol beim Leiten seiner Dämpfe durch eine glühende Röhre Diphenyl, so entsteht aus Chinolin bei gleicher Behandlung ein Dichinolyl [3]), dessen Constitution jedoch unbekannt ist. Dieselbe Verbindung wird erhalten, wenn man Chinolin mit Benzoylchlorid auf 240 bis 250° erhitzt [4]), ferner neben Chinolin bei der Destillation von Cinchoninsäure mit Kalk [5]) und endlich bei der trockenen Destillation von o-Chinolinsulfosäure [6]). Dieses zweite Dichinolyl ist β-Dichinolyl benannt worden.

2. Synthesen nach Skraup.

Man hat hier zwei verschiedene Arten der Ausführung der Synthesen zu unterscheiden. Zur Darstellung von Dichinolylen mittelst der von Skraup aufgefundenen Methode kann man erstens von einem Chinolinderivat ausgehen, welches einen Anilinrest mit freier Amidogruppe enthält. Verwandelt man dieses Anilin in Chinolin, so muss man zu einem Dichinolyl gelangen. Ist die Constitution des Ausgangsproducts bekannt, so wird in den entstehenden Dichinolylen auch stets die Stelle der gemeinsamen Bindung beider Chinolinkerne bestimmt sein.

Die Skraup'sche Reaction wurde in der besprochenen Weise zuerst von v. Miller und Kinkelin [7]) ausgeführt, und zwar gingen dieselben aus von dem aus m-Nitrozimmtaldehyd, Anilin und Salzsäure entstehenden α-(m-Nitrophenyl)chinolin:

N NO_2

Durch Reduction geht dieser Körper in das entsprechende Amidophenylchinolin über, und wenn man dieses mit Nitrobenzol, Glycerin und Schwefelsäure erhitzt, so entstehen neben einander (α-m) und (α-ana) Dichinolyl, welche die folgenden Formeln besitzen:

---

[1]) v. Miller, B. 21, 1827. — [2]) Weidel, M. 2, 491. — [3]) Zimmermann u. Müller, B. 17, 1965. — [4]) Japp u. Graham, Ch. 1881, 174. — [5]) Weidel, M. 2, 501. — [6]) O. Fischer und Loo, B. 17, 1899; 19, 2471. — [7]) v. Miller u. Kinkelin, B. 18, 1900.

N NH$_2$

giebt

N N und N N

Ein anderes und zwar das (α-p)Dichinolyl bildet sich in derselben Weise aus dem α-(p-Amidophenyl)chinolin, welches aus Anilin und Chinolinchlorhydrat beim Erhitzen im Sauerstoffstrom entsteht [1]). Bei der Darstellung dieses α-(p-Amidophenyl)chinolins erhält man auch direct als Nebenproduct das (α-p)Dichinolyl, indem 2 Molekeln Chinolin mit einander in Reaction treten [2]).

Behandelt man das Flavanilin [α-(p-Amidophenyl)γ-methylchinolin] nach Skraup, so entsteht ein (α_1-p$_2$)γ_1-Methyldichinolyl, welches „Flavochinolin" genannt worden ist und dem die folgende Formel zukommt [3]):

CH$_3$ N

N

Durch successives Nitriren und Reduciren von γ-Phenylchinolin bilden sich zwei verschiedene γ-Amidophenylchinoline. (Es entstehen drei Nitroproducte neben einander, doch sind nur zwei derselben reducirt worden.) Diese beiden γ-Amidophenylchinoline enthalten die Amidogruppe im Benzolseitenkern, jedoch an unbekannter Stelle; werden sie mit Nitrobenzol, Glycerin und Schwefelsäure behandelt, so liefern sie zwei verschiedene (γ-?) Dichinolyle [4]).

Endlich ist auch das p-Methoxy-α-(m-amidophenyl)chinolin von der Formel:

CH$_3$O

N NH$_2$

---

[1]) Weidel, M. 8, 140. — [2]) Weidel, M. 8, 123. — [3]) O. Fischer, B. 19, 1036. — [4]) Königs u. Nef, B. 20, 632, 634.

nach **Skraup** behandelt und die beiden theoretisch möglichen (α_1-m_2) resp. (α_1-ana_2) p_1-Methoxydichinolyle isolirt worden [1]).

Anstatt die beiden Chinolinkerne, welche ein Dichinolylderivat bilden, durch zwei nach einander ausgeführte Reactionen zu formiren, kann man diese Operationen auch in eine zusammenziehen. Wendet man in der **Skraup**'schen Synthese an Stelle des Anilins ein verdoppeltes Anilin, also ein Diamidodiphenyl,

$$NH_2C_6H_5 . C_6H_5NH_2,$$

an, so entsteht an Stelle des Chinolins ein Dichinolyl, und zwar stets ein solches, in welchem die beiden Chinolinkernen gemeinsame Bindung beiderseits im Benzolkern eingreift. Erhitzt man z. B. Benzidin (p-p-Diamidodiphenyl) mit Glycerin, Nitrobenzol und Schwefelsäure, so erhält man (p-p) Dichinolyl [2]):

NH_2 NH_2 giebt N N

Aus Diphenylin (o-p-Diamidodiphenyl) bildet sich in derselben Weise ein (o-p) Dichinolyl [3]).

Wie das Benzidin selbst, so sind auch einige Alkoxylderivate desselben in die entsprechenden Dichinolyle übergeführt worden. Das o-Dianisidin von der Formel:

CH_3O OCH_3 NH_2 NH_2

lässt sich nach der **Skraup**'schen Methode in ein (p_1-p_2) o_1-o_2-Dimethoxydichinolyl überführen [4]).

Dieses Dianisidin entsteht durch Umlagerung des o-Dimethoxyhydrazobenzols [5]). Es wird dadurch verständlich, dass es gelingt, auch Azoverbindungen direct durch Glycerin und Schwefelsäure in Dichinolyle überzuführen, wie das beim Azobenzol ausgeführt worden ist. Dasselbe bildet ebenso wie Benzidin (p-p) Dichinolyl [6]).

Endlich ist hier ein Dichinolylderivat zu nennen, welches aus dem Tetraäthoxybenzidin:

---

[1]) v. Miller u. Kinkelin, B. **20**, 1924. — [2]) Roser, B. **17**, 1817, 2767. O. W. Fischer, M. **5**, 417. Ostermayer u. Henrichsen, B. **17**, 2444. Ostermayer, B. **18**, 333. — [3]) O. W. Fischer, M. **2**, 417; **6**, 546. Ostermayer u. Henrichsen, B. **17**, 2450. — [4]) Farbenfabriken Bayer u. Co., D. R.-P. 38790; B. **20**, 269 Ref. — [5]) Möhlau, J. **19**, 381. — [6]) Claus u. Stegelitz, B. **17**, 2380.

OC_2H_5 C_2H_5

NH_2 OC_2H_5 OC_2H_5 NH_2

nach der Skraup'schen Methode entsteht. Man sollte die Bildung eines Tetraäthoxydichinolyls erwarten, an Stelle desselben erhält man jedoch das daraus durch Abspaltung von Alkohol gebildete $(p_1\text{-}p_2)$ $o_1\text{-}o_2$-Diäthoxy-ana_1-ana_2-dioxydichinolylanhydrid von folgender Formel[1]):

O

N OC_2H_5 OC_2H_5 N

3. Synthesen nach Döbner-Miller.

In ganz analoger Weise wie Benzidin sich durch Glycerin, Nitrobenzol und Schwefelsäure in (p-p) Dichinolyl überführen lässt, bildet es beim Erhitzen mit Paraldehyd und Salzsäure (p-p) Dichinaldyl oder $(p_1\text{-}p_2)$ $\alpha_1\text{-}\alpha_2$-Dimethyldichinolyl[2]):

NH_2 NH_2 giebt CH_3 N N CH_3

4. Synthesen nach Beyer resp. Engler-Riehm.

Wie aus Anilin beim Erhitzen mit gleichen Molekeln Aldehyd, Aceton und Salzsäure (Beyer) oder mit zwei Molekeln Aceton (Engler und Riehm) $\alpha\text{-}\gamma$-Dimethylchinolin entsteht, so bildet Benzidin, nach diesen beiden Methoden behandelt, $(p_1\text{-}p_2)$ $\alpha_1\text{-}\gamma_1\text{-}\alpha_2\text{-}\gamma_2$-Tetramethyldichinolyl[3]).

Bei der Beschreibung der Synthesen der Dichinolyle haben wir wiederholt gesehen, dass zwei isomere Dichinolyle aus demselben Ausgangsmaterial neben einander entstehen. Fragen wir nach der Ursache dieser Erscheinung, so sehen wir, dass dieselbe zusammenfällt mit der bei der Entstehung von einfachen Chinolinen so oft beobachteten Thatsache der gleichzeitigen Bildung der m- und ana-Derivate aus dem

---

[1]) Colson, C. 107, 1003. — [2]) Hinz, A. 242, 325. — [3]) Schestopal, B. 20, 2506.

gleichen m-substituirten Anilin. Man kann die Dichinolyle auffassen als monosubstituirte Chinoline; bezeichnet man den Substituenten (welcher in diesem speciellen Falle ein Chinolylrest ist) mit x, so sehen wir, dass die hier behandelte Frage als ein specieller Fall der allgemeinen Reaction anzusehen ist, welche sich folgendermaassen ausdrücken lässt:

x ... NH_2 giebt

x ... N und x ... N.

Dichinolyle, $C_9H_6N . C_9H_6N$.

(α-α) Dichinolyl bildet grosse, glänzende, farblose Blätter vom Schmelzpunkt 173°. Durch Einwirkung von rauchender Schwefelsäure entstehen drei Sulfosäuren: 1) (α-α) Dichinolylsulfosäure, $C_9H_6N . C_9H_5N . SO_3H$, bildet mikroskopische Nadeln; in der Kalischmelze entsteht (α-α) Oxydichinolyl, $C_9H_6N . C_9H_5NOH$, gelblichweisse, monokline Krystalle vom Schmelzpunkt 208°; das Acetylderivat krystallisirt in Nadeln vom Schmelzpunkt 156 bis 157°. 2) (α-α) Dichinolyldisulfosäure, welche ein (α-α) Dioxydichinolyl vom Schmelzpunkt 239° liefert. 3) (α-α) Dichinolyldisulfosäure, welche (α-α) Dioxydichinolyl vom Schmelzpunkt 305° bildet, dessen Diacetylderivat Blättchen vom Schmelzpunkt 216° darstellt. Bei starkem Erhitzen geht die erste Disulfosäure in die zweite über.

(m-?) Dichinolyl (sogenanntes β-Dichinolyl) krystallisirt in seideglänzenden Blättchen oder Tafeln vom Schmelzpunkt 192 bis 193°; es ist unzersetzt sublimirbar. Beim Oxydiren liefert es Pyridylchinolincarbonsäure (Schmelzpunkt 271 bis 273°) und m-Chinolincarbonsäure, woraus hervorgeht, dass die Stelle der beiden Chinolinkernen gemeinsamen Bindung einerseits die m-Stellung, andererseits die α-, β- oder γ-Stellung ist. Das Monojodäthylat, $C_9H_6N . C_9H_6N . JCH_3$, bildet grosse, rubinrothe Krystalle. Mit Brom bildet das Dichinolyl ein Tetrabromid, $(C_9H_6N)_2Br_4$, mit rauchender Schwefelsäure eine Disulfosäure.

(α-m) Dichinolyl [oder (α-ana) Verbindung] bildet kleine, fettglänzende, monokline Täfelchen vom Schmelzpunkt 159°; das Hydrochlorat, $(C_9H_6NHCl)_2$, krystallisirt mit 2 Mol. Wasser, das Pikrat schmilzt bei 240°. Es bildet nur mit 1 Mol. Jodmethyl ein Additionsproduct; dieses Monojodmethylat krystallisirt in goldgelben, büschelförmig verwachsenen Nadeln.

(α-ana) Dichinolyl [oder (α-m) Verbindung] bildet honiggelbe, trikline Krystalle von lebhaftem, diamantähnlichem Glanz, die bei 115° schmelzen; das Hydrochlorat enthält 3 Mol. Krystallwasser.

Von den von den beiden letztgenannten Dichinolylen derivirenden p-Methoxydichinolylen krystallisirt das erste in dünnen, monoklinen Täfelchen vom

Schmelzpunkt 151°; das Hydrochlorat enthält 2 Mol. Krystallwasser, das Platindoppelsalz gleichfalls; es bildet ein Monojodmethylat. Das zweite bildet flache, monokline Prismen; das Platindoppelsalz ist wasserfrei. Die alkoholischen Lösungen beider Methoxydichinolyle fluoresciren blau.

(α-p)Dichinolyl bildet blätterige, monokline Krystalle vom Schmelzpunkt 144°. Das Monojodmethylat krystallisirt in Nadeln mit 1 Mol. Wasser, schmilzt bei 231 bis 232°. Beim Sulfuriren entsteht eine Monosulfosäure und eine Disulfosäure, erstere liefert in der Kalischmelze ein (α-p)Oxydichinolyl; ein Krystallpulver vom Schmelzpunkt 187°.

(o-p)Dichinolyl bildet farblose Blättchen vom Schmelzpunkt 148°; das Monojodmethylat krystallisirt in seidenartigen, gelben, bei 126° schmelzenden Nadeln. Mit Bromwasser entsteht ein Tetrabromid, $C_{18}H_{12}N_2 . Br_4$, beim Erhitzen mit überschüssigem Brom und wenig Wasser (o-p)Dibromdichinolyl, $C_{18}H_{10}N_2Br_2$, welches bei 280° noch nicht schmilzt. Beim Sulfuriren entsteht eine Disulfosäure, welche glänzendweisse, vierseitige, oberhalb 300° schmelzende Tafeln darstellt und ein mit 3 Mol. Wasser krystallisirendes Baryumsalz bildet.

(p-p)Dichinolyl krystallisirt in farblosen, bei 178° schmelzenden Nadeln; das Golddoppelsalz enthält 2 Mol. Krystallwasser. Mit Jodmethyl entsteht ein Dijodmethylat [Unterschied von (α-α) Dichinolyl], kleine, gelb gefärbte, scharfkantige Krystalle vom Schmelzpunkt 300°; das Dijodäthylat bildet kleine, gelbe Nadeln; schmilzt bei 270°. Mit Brom entsteht ein Dibromadditionsproduct, orangegelb, und ein hellgelbes Tetrabromid. Beide geben, mit Salzsäure auf 180 bis 200° erhitzt, Monobromdichinolyl, $C_{18}H_{11}N_2Br$, in rosettenförmig an einander gereihten Nädelchen vom Schmelzpunkt 150 bis 155° krystallisirend. (p-p)Dichinolyldisulfosäure entsteht aus Benzidindisulfosäure mit Nitrophenol, Glycerin und Schwefelsäure; sie bildet feine, weisse Blättchen oder Nadeln; das Kaliumsalz krystallisirt mit 1 Mol. Wasser. (p-p)Dimethoxydichinolyl (aus Dimethoxybenzidin) ist eine weisse, mit Wasserdämpfen flüchtige, betäubend riechende Base vom Schmelzpunkt 100°. Das (p_1-p_2) o_1-o_2-Diäthoxy-ana$_1$-ana$_2$-dioxydichinolylanhydrid krystallisirt in flachen Nadeln, schmeckt bitter, färbt sich mit Eisenchlorid grün; das Platindoppelsalz krystallisirt mit 2 Mol. Wasser.

(γ-?-)Dichinolyl (sogenannte α-Verbindung) krystallisirt in grossen, messbaren, schwach gelblichen Krystallen vom Schmelzpunkt 122°; das Pikrat bildet körnige, schwere, bei 264° schmelzende Krystalle, das Jodmethylat krystallisirt in gelben, krystallwasserhaltigen Nadeln.

(γ-?-)Dichinolyl (sogenannte β-Verbindung) bildet farblose, tafelartige, messbare Krystalle; ist eine starke Base, unzersetzt flüchtig und schmilzt bei 116 bis 117°. Das Platindoppelsalz bildet gelbe, spiessige Nadeln, das Pikrat schmilzt bei 248°.

Methyldichinolyl, $C_9H_6N . C_9H_5N . CH_3$.

($α_1$-p_2)$γ_1$-Methyldichinolyl, Flavochinolin, bildet farblose, rhombische Krystalle vom Schmelzpunkt 138°; die Lösungen der Salze fluoresciren blau. Das Monojodmethylat krystallisirt in feinen, gelblichen Nädelchen.

Dimethyldichinolyle, $C_9H_5N . CH_3 . C_9H_5NCH_3$.

(p_1-p_2) $α_1$-$α_2$-Dimethyldichinolyl (Dichinaldyl) krystallisirt in feinen, bei 206 bis 207° schmelzenden Nadeln; destillirt unzersetzt bei 360°. Das Platindoppelsalz krystallisirt mit 2 Mol. Wasser.

(??) α-α-Dimethyldichinolyl (Dichinaldyl) krystallisirt mit 1 Mol. Wasser in weissen Nadeln vom Schmelzpunkt 160 bis 162°. Das Pikrat bildet Nadeln.

Tetramethyldichinolyl, $C_9H_4N(CH_3)_2 . C_9H_4N(CH_3)_2$.

(p_1-p_2) α_1-α_2-γ_1-γ_2-Tetramethyldichinolyl krystallisirt in perlmutterglänzenden, weissen Blättchen vom Schmelzpunkt 232°; die Lösung des Sulfats zeigt stark blaue Fluorescenz. Das Dijodmethylat bildet gelbe Nadeln vom Schmelzpunkt 270°, das Dijodäthylat strohgelbe, flache Nadeln, die bei 158° schmelzen.

Hydrirte Dichinolyle.

Man ist zu der Annahme berechtigt, dass bei der Reduction des Chinolins zu hydrirten Chinolinen als Zwischenproducte stets Körper auftreten, welche aus zwei hydrirten Chinolinkernen zusammengesetzt sind, und also der Dichinolylreihe angehören. Solche Verbindungen bilden zuweilen das Endproduct der Reduction von Chinolinen, oder werden neben vollständig hydrirten Chinolinen erhalten, wenn man nicht sehr energisch wirkende Reductionsmittel in Anwendung bringt.

Bei der Reduction des Chinolins mit Natriumamalgam erhielt Williams eine Verbindung von der Zusammensetzung $C_9H_7N . C_9H_7N$, welche er demgemäss Dichinolin nannte. Aus Lepidin entstand das ganz analoge Dilepidin [1]), $C_9H_6NCH_3 . C_9H_6NCH_3$.

Bei etwas energischerer Einwirkung von Reductionsmitteln, wie Zinkstaub und Essigsäure [2]), Zink und Salzsäure [3]), Zinkstaub und Ammoniak [4]), Natriumamalgam und Alkohol [5]), bildet sich aus Chinolin ein Tetrahydrodichinolin oder Hexahydrodichinolyl, $C_9H_9N . C_9H_9N$.

Dieselbe Verbindung entsteht auch aus Oxycinchoninsäure, wenn man dieselbe mit Jodwasserstoffsäure und Phosphor reducirt [6]).

Hydroxylirte Hydrodichinolyle sind durch Reduction sauerstoffhaltiger Chinolinderivate mit Natriumamalgam und Alkohol dargestellt worden, so das α_1-α_2-Dioxy-γ_1-γ_2-dimethyltetrahydrodichinolyl aus α-Oxylepidin und das n_1-n_2-Dimethylderivat dieser Verbindung aus n-γ-Dimethylpseudocarbostyril [7]).

Nur ein normales Dichinolylderivat ist der Einwirkung von Reductionsmitteln unterworfen und so ein hydrirtes Dichinolyl erhalten worden, in welchem die Stelle der beide Chinolinkerne verkettenden Bindung bekannt ist. Es ist das eine Verbindung, welche sich durch Einwirkung von Zinn oder Zink und Salzsäure auf (p-p) Dimethoxydichinolyl bildet [8]).

---

[1]) Williams, Jb. 1878, 891. — [2]) Königs, B. 12, 252. — [3]) Wischnegradsky, B. 12, 1481. — [4]) Königs, B. 14, 99. — [5]) Königs, B. 14, 99. Baeyer, B. 12, 460. — [6]) Königs, Studien über die Alkaloide 1880, S. 105. — [7]) Knorr, A. 236, 109. Knorr u. Klotz, B. 19, 3299. — [8]) Farbenfabriken Bayer & Co., D. R.-P. 38790; B. 20, 269 Ref.

Während man annehmen kann, dass die Vertheilung der Wasserstoffatome auf die beiden Chinolinkerne in den bisher beschriebenen Verbindungen eine symmetrische ist, kennt man auch einen Körper, welcher sich aus einem Chinolylrest, C_9H_6N, und einem Tetrahydrochinolylrest, $C_9H_{10}N$, zusammensetzt. Dieses Tetrahydrodichinolyl, welches eine (α-n) Verbindung darstellt, bildet sich bei der Einwirkung von Tetrahydrochinolin auf α-Chlorchinolin, wobei das erstere ebenso auf das Chlorchinolin reagirt wie andere primäre und secundäre Basen:

$C_9H_6NCl + C_9H_{11}N =$ [Strukturformel: CH, CH, C, N — CH_2, CH_2, CH_2, N] $+ HCl$.

(α-n) Tetrahydrodichinolyl[1])

Dihydrodichinolyl, Dichinolin, $C_9H_7N . C_9H_7N$, krystallisirt in hellgelben, bei 114⁰ schmelzenden Nadeln, ist mit Wasserdämpfen nicht flüchtig (Trennung von Chinolin). In Säuren löst es sich mit intensiv rother Farbe. Das Platindoppelsalz ist eine gelbrothe Krystallmasse, es verkohlt bei 220⁰.

(α-n) Tetrahydrodichinolyl, $C_9H_6N . C_9H_{10}N$, krystallisirt in farblosen, bei 118⁰ schmelzenden Krystallen, wird von Mineralsäuren mit gelber Farbe aufgenommen, durch Natriumacetat aus der Lösung gefällt.

Hexahydrodichinolyl, Tetrahydrodichinolin, $C_9H_9N . C_9H_9N$, ist ein amorphes Pulver vom Schmelzpunkt 161 bis 162⁰, schwache Base, es liefert mit salpetriger Säure eine Nitrosoverbindung, von Methyljodid wird es nicht angegriffen.

γ-γ-Dimethyldihydrodichinolyl, Dilepidin, $C_9H_6NCH_3 . C_9H_6NCH_3$, ist flüssig; das Nitrat bildet scharlachrothe Krystalle.

α_1-α_2-Dioxy-γ_1-γ_2-dimethyltetrahydrodichinolyl, $C_9H_6N . OH . CH_3 . C_9H_6N . OH . CH_3$, krystallisirt in feinen Nädelchen vom Schmelzpunkt 280⁰. Das n_1-n_2-Dimethylderivat schmilzt bei 268⁰.

(p-p)Dimethoxyhydrodichinolyl ist amorph, schwach gelb gefärbt und schmilzt oberhalb 230⁰. Seine Salze sind sehr leicht löslich.

Naphtochinoline.

Der Classe der Naphtochinoline liegt eine Verbindung zu Grunde, welche sich vom Chinolin in derselben Weise ableitet, wie das Naphtalin vom Benzol, d. h. durch Ersatz des im Chinolin enthaltenen Benzolkerns

[1]) Friedländer u. Weinberg, B. 18, 1533.

durch einen Naphtalinring. Diese Verbindung heisst **Naphtochinolin**, $C_{13}H_9N$, und kann in zwei isomeren Modificationen auftreten:

I. II.

und oder

N N N

(dem Anthracen analog)

(α) Naphtochinolin (dem Phenanthren analog)

(β) Naphtochinolin

Die bisher in ihrer Constitution erkannten (β) Naphtochinoline besitzen die Formel II.[1]). Es scheint, dass Verbindungen, welche sich von dem Schema I. für (β) Naphtochinolin ableiten, nicht existenzfähig sind, was aus folgenden Synthesen des (β) Naphtochinolins hervorgeht. Das (β) Naphtochinolin ist dargestellt worden durch Einwirkung von Nitrobenzol (oder β-Nitronaphtalin) und β-Naphtylamin auf Glycerin und Schwefelsäure nach der Methode von Skraup. Die Bildung des Pyridinringes kann hier nach zwei Richtungen hin erfolgen:

NH_2

β-Naphtylamin

kann geben

I. II.

oder

N N

(β) Naphtochinolin

Wendet man dagegen an Stelle des Naphtylamins α_1-β_1-Nitronaphtylamin oder α_1-β_1-Bromnaphtylamin an, so sollte ein nitrirtes oder bromirtes (β)Naphtochinolin entstehen, welches sich von dem obigen Schema I. ableitet, dem mithin die Formel

---

[1]) Skraup, M. **4**, 446.

Br N
(N O_2)

entspräche.

Eine derartige Verbindung bildet sich jedoch nicht, sondern der Pyridinring schliesst sich in der Weise, dass das γ-Kohlenstoffatom in die α-Stellung des Naphtalinkerns eingreift unter gleichzeitiger Abspaltung von Bromwasserstoff resp. Salpetrigsäure und Bildung von

CH CH
CH C CH
CH C
C N
CH C
CH CH
CH

(β) Naphtochinolin[1])

Ein weiterer Beweis für die Richtigkeit vorstehender Formel des (β) Naphtochinolins ist der folgende: Das (β) Naphtochinaldin bildet bei der Oxydation mit Kaliumpermanganat eine α_1-Methyl-β_2-carboxyphenyl-α_2-pyridincarbonsäure von folgender Formel:

CO_2H
CO_2H
N ,
CH_3

woraus sich für (β) Naphtochinaldin unzweideutig die Formel

N
CH_3

ergiebt. Da nun durch Aboxydation der Methylgruppe aus letztgenannter Verbindung das gewöhnliche (β) Naphtochinolin entsteht, so muss auch diesem die dem Phenanthren analoge Structur zukommen[2]).

Für das (α) Naphtochinolin, welches sich aus α-Naphtylamin nach der Skraup'schen Methode bildet, ist darum nur eine Structurformel

[1]) Lellmann u. Schmidt, B. 20, 3154. — [2]) Seitz, B. 22, 258.

möglich, weil im α-Naphtylamin nur **eine** Orthostellung in Beziehung auf die Amidogruppe frei ist, in welche das γ-Kohlenstoffatom des Pyridinringes eingreifen kann.

Was die Nomenclatur der Naphtochinolinderivate betrifft, so lässt sich dieselbe in ganz ähnlicher Weise durchführen wie in der Chinolinreihe. Man bezeichnet die im Pyridinring enthaltenen chemischen Orte mit α, β, γ, diejenigen des äusseren Benzolringes mit o, m, p und ana, beginnend von dem dem Stickstoffatom zunächst stehenden Kohlenstoffatom. Die Stellen des mittelsten Benzolringes, an denen Substitution stattfinden kann, heissen ms_1 und ms_2 (ms = meso), und zwar ist ms_1 wiederum das dem Stickstoffatom zunächst stehende Kohlenstoffatom. Um endlich zu bezeichnen, ob der betreffende Körper ein Derivat des α- oder des β-Naphtochinolins ist, setzt man diese Buchstaben in Klammer vor den Namen der Verbindung. Die folgenden Schemata lassen diese Verhältnisse deutlicher hervortreten:

ana ms_2 · p · ms_1 · m · o · γ · N · β · α

(α)

ana ms_2 · p · ms_1 · m · o · N · γ · α · β

(β)

Die Naphtochinoline sind in ihrem chemischen Verhalten den entsprechenden Chinolinderivaten ganz ähnlich. (α) und (β) Naphtochinolin und deren Homologe sind tertiäre Basen, welche alle Reactionen der Chinoline geben und nur in Folge ihres grösseren Moleculargewichts etwas weniger reactionsfähig erscheinen als diese. Sie sind nicht wie die niederen Chinoline flüssig, sondern stellen feste, krystallinische Körper dar.

Die Oxynaphtochinoline haben gleich den Oxychinolinen den Charakter von Phenolen.

In einigen Reactionen der Naphtochinoline treten auch die Eigenthümlichkeiten des Naphtalins hervor, so bildet (α) Naphtochinolin bei der Oxydation mit Chromsäure und Eisessig (α) Naphtochinolinchinon[1]):

CH CO
CH C CO
CH C CH
CH
N CH
CH

[1]) Skraup u. Cobenzl, M. 4, 461.

Die Gewinnungsmethoden der Naphtochinoline gleichen ganz denen der Chinoline selbst, indem sich alle die Reactionen, welche vom Anilin zum Chinolin und seinen Derivaten führen, auch auf die beiden Naphtylamine anwenden lassen und so zur Bildung von (α) und (β)Naphtochinolin und deren Derivaten führen.

1. Synthesen nach Skraup.

Beim Erhitzen von α- resp. β-Naphtylamin mit Nitrobenzol oder Nitronaphtalin, Glycerin und Schwefelsäure entsteht (α) resp. (β)Naphtochinolin [1]. Die Bildung des (β) Naphtochinolins aus α_1-Brom- und α_1-Nitro-β_1-naphtylamin wurde schon oben (vergl. S. 176) erwähnt.

In derselben Weise wie die Naphtylamine in Naphtochinoline sind auch α- und β-Naphtylaminsulfosäure in die entsprechenden Naphtochinolinsulfosäuren übergeführt und aus diesen durch Schmelzen mit Aetzkali zwei Oxynaphtochinoline dargestellt worden [2]. Die β-Naphtylaminsulfosäure, welche zu dieser Reaction verwendet worden ist, hat die Zusammensetzung:

NH_2,
SO_3H

die daraus entstehende Naphtochinolinsulfosäure ist mithin als (β) o-Naphtochinolinsulfosäure anzusprechen.

2. Synthesen nach Döbner-Miller.

(α) und (β) α-Methylnaphtochinolin oder Naphtochinaldin entstehen aus α- resp. β-Naphtylamin durch Erhitzen mit Paraldehyd und Salzsäure [3]. Die Naphtochinaldine reagiren ebenso wie das Chinaldin gegen Aldehyde unter Bildung von Additionsproducten.

Auch die Döbner'sche Methode zur Gewinnung von α-Alkylcinchoninsäuren ist in der Naphtochinolinreihe wiederholt worden. Behandelt man α- oder β-Naphtylamin in alkoholischer oder ätherischer Lösung mit gleichen Molekeln Benzaldehyd und Brenztraubensäure, so entstehen (α) resp. (β) α-Phenyl-γ-naphtochinolincarbonsäure oder α-Phenylnaphtocinchoninsäure. Diesen Körpern kommen die folgenden Formeln zu:

---

[1] Skraup, M. 2, 163. Skraup u. Cobenzl, M. 4, 438. — [2] Farbwerke Höchst a. M., D. R.-P. 26430; B. 17, 147 Ref. Gentil, B. 18, 201; Immerheiser, B. 22, 402. — [3] Döbner u. v. Miller, B. 17, 1711. Seitz, B. 22, 254.

CO_2H N C_6H_5 — (α) Säure

N CO_2H C_6H_5 — (β) Säure

Durch Abspaltung der Carboxylgruppen sind daraus die beiden α-Phenylnaphtochinoline gewonnen worden[1].

3. Synthesen nach Knorr resp. Conrad und Limpach.

Acetessigester zeigt den Naphtylaminen gegenüber genau das gleiche Verhalten wie gegen Anilin. Es bilden sich aus den beiden Componenten leicht Condensationsproducte, welche unter Austritt von Alkohol je nach den Versuchsbedingungen in α-Methyl-γ-oxynaphtochinoline[2] oder γ-Methyl-α-oxynaphtochinoline übergehen[3].

4. Synthesen nach Beyer.

Wie aus Anilin beim Behandeln mit gleichen Molekeln Aceton und Paraldehyd α-γ-Dimethylchinolin entsteht, so bilden die beiden Naphtylamine bei der gleichen Reaction (α) und (β) α-γ-Dimethylnaphtochinolin[4]. Anwendung von gleichen Molekeln β-Naphtylamin, Methylal und Aceton führt zur Bildung von (β) γ-Methylnaphtochinolin gemäss folgender Gleichung:

$$C_{10}H_7 \langle NH_2 + \begin{matrix} CH_3 \\ CO \\ \quad CH_3 \\ HOCH \end{matrix} = C_{10}H_6 \langle \begin{matrix} CH_3 \\ C \\ \quad CH \\ \quad CH \\ N \end{matrix} + 2H_2O + H_2.$$

Daneben bildet sich ein complicirt zusammengesetztes Hydronaphtochinolinderivat, das (β) γ-Methyl-β-amidonaphtyldihydronaphtochinolin und das später zu besprechende (β) Naphtacridin[5].

(α) und (β) α-γ-Dimethylnaphtochinolin entstehen auch bei der Einwirkung von Acetylaceton, $CH_3COCH_2COCH_3$, auf die Naphtylamine[6]:

---

[1] Döbner u. Kuntze, A. 249, 109. — [2] Knorr, B. 17, 543, 545. — [3] Conrad u. Limpach, B. 21, 531, 532. — [4] Reed, J. 32, 630; 35, 298. — [5] Reed, J. 35, 318. — [6] Combes, C. 106, 1536.

$$C_{10}H_7\langle^{}_{NH_2} + \begin{matrix} CO.CH_3 \\ CH_2 \\ | \\ CO.CH_3 \end{matrix} = C_{10}H_6 \langle \begin{matrix} C.CH_3 \\ CH \\ | \\ CCH_3 \\ N \end{matrix} + 2H_2O.$$

5. Synthesen nach E. Fischer u. Steche.

Die alkylirten Naphtindole gehen beim Erhitzen mit Jodalkylen in zweifach hydrirte Naphtochinoline über, in derselben Weise wie die Indolderivate Dihydrochinoline erzeugen. Auch hier findet der Eintritt einer Methylengruppe in den Pyrrolring statt unter Verwandlung desselben in ein Dihydropyridin [1]). Die Reaction lässt sich durch folgende Gleichung wiedergeben:

$$\beta\text{-}C_{10}H_6 \langle \begin{matrix} CCH_3 \\ CCH_3 \\ NH \end{matrix} + CH_3J = C_{10}H_6 \langle \begin{matrix} CCH_3 \\ CCH_3 \\ | \\ CH_2 \\ NH \end{matrix} + HJ.$$

(β) α-β-Dimethylnaphtindol (β) β-γ-Dimethyldihydronaphtochinolin

Durch Reduction sind einige Naphtochinoline in Tetra- resp. Oktohydroderivate umgewandelt worden [2]).

Naphtochinoline, $C_{13}H_9N$.

(α) Naphtochinolin bildet farblose Prismen vom Schmelzpunkt 50°, siedet bei 251°, durch Oxydationsmittel wird es schwer angegriffen. Das Platindoppelsalz krystallisirt mit 2 Mol. Wasser in hellgelben Prismen. (α) Naphtochinolinsulfosäure (aus α-Naphtylaminsulfosäure) krystallisirt in farblosen Nadeln, das daraus dargestellte (α) Oxynaphtochinolin schmilzt bei 270 bis 275°. (α) Naphtochinolinchinon bildet dunkelorangegelbe Nadeln vom Schmelzpunkt 205 bis 207°.

(β) Naphtochinolin bildet kleine, strahlige Krystalle, die bei 90° schmelzen; das Platindoppelsalz krystallisirt mit 2 Mol. Wasser in langen, dünnen, gelben Nadeln. (β) o-Naphtochinolinsulfosäure (aus β-Naphtylaminsulfosäure) krystallisirt in feinen, weissen, büschelförmigen Nadeln. (β) o-Oxynaphtochinolin ist gelb gefärbt, schmilzt noch nicht bei 250°, sublimirt theilweise unzersetzt.

Methylnaphtochinoline, $C_{13}H_8N.CH_3$.

(α) α-Methylnaphtochinolin, (α) Naphtochinaldin, ist flüssig, siedet oberhalb 300°, die Lösungen seiner Salze fluoresciren blau. Das Platindoppelsalz krystallisirt mit 2 Mol. Wasser in concentrischen Nadeln.

---

[1]) E. Fischer u. Steche, B. 20, 820; A. 242, 362. — [2]) Döbner u. Kuntze, A. 249, 127; Bamberger, B. 22, 353.

(β) α-Methylnaphtochinolin, (β) Naphtochinaldin, krystallisirt in grossen, farblosen, rhombischen Tafeln vom Schmelzpunkt 82°, siedet oberhalb 300°; das Chlorhydrat und das Sulfat enthalten 2 Mol., das Nitrat 1 Mol. Wasser; das Pikrat schmilzt bei 220 bis 221°. Das Platindoppelsalz krystallisirt mit 2 Mol. Wasser in gelben Nadeln. Das Jodmethylat bildet strohgelbe Nadeln vom Schmelzpunkt 241 bis 247°. Beim Nitriren bildet das Naphtochinaldin drei Dinitroproducte und eine Tetranitroverbindung. Mit Chloral entsteht das in farblosen Rhomben krystallisirende α-(ω-Trichlor-β-oxypropyl)naphtochinolin.

(β) γ-Methylnaphtochinolin schmilzt bei 112°.

(β) γ-Methylnaphtochinolin (?), aus (β) α-Oxy-γ-methylnaphtochinolin bei der Zinkstaubdestillation entstehend, bildet strahlige, bei 91 bis 92° schmelzende Krystalle, liefert bei der Reduction eine Hydrobase. Diese Verbindung ist vielleicht als Dinaphtochinolinderivat anzusehen, da sie mit dem oben angeführten (β) γ-Methylnaphtochinolin nicht identisch ist.

Phenylnaphtochinoline, $C_{13}H_8N.C_6H_5$.

(α) α-Phenylnaphtochinolin bildet hellgelbe, glänzende, bei 68° schmelzende Nadeln. Das Platindoppelsalz enthält 2 Mol. Krystallwasser, das Pikrat schmilzt bei 167°.

(β) α-Phenylnaphtochinolin krystallisirt in seideglänzenden Nadeln oder perlmutterglänzenden Blättchen vom Schmelzpunkt 188°. Das Platindoppelsalz enthält 1 Mol. Wasser, das Pikrat schmilzt bei 250°. Das Jodäthylat krystallisirt in Blättchen vom Schmelzpunkt 232°.

Dimethylnaphtochinoline, $C_{13}H_7N(CH_3)_2$.

(α) α-γ-Dimethylnaphtochinolin bildet lange Nadeln, schmilzt bei 43 bis 44°, siedet bei 360 bis 362°. Das Platindoppelsalz ist violett, Schmelzpunkt 260°.

(β) α-γ-Dimethylnaphtochinolin schmilzt bei 126 bis 127° (66 bis 67°), destillirt theilweise unzersetzt bei 380°. Das Platindoppelsalz ist grünlichgelb, es zerfällt bei 220°. Das Jodmethylat krystallisirt in Nadeln. Mit Brom in Chloroformlösung behandelt, bildet das Dimethylnaphtochinolin ein Dibromid, $C_{15}H_{13}NBr_2$. Mit Schwefelsäure entsteht eine Monosulfosäure, welche mit 1½ Mol. Wasser krystallisirt, und eine Disulfosäure mit 4½ Mol. Krystallwasser. Letztere bildet in der Kalischmelze eine Oxysulfosäure.

Methyloxynaphtochinoline, $C_{13}H_7N.CH_3.OH$.

(α) α-Methyl-γ-oxynaphtochinolin, (α) γ-Oxynaphtochinaldin krystallisirt in warzenförmig gruppirten Nadeln, die oberhalb 300° schmelzen und theilweise sublimirbar sind.

(β) α-Methyl-γ-oxynaphtochinolin, (β) γ-Oxynaphtochinaldin, krystallisirt in farblosen Prismen, die bei 300° noch nicht schmelzen.

(α) γ-Methyl-α-oxynaphtochinolin, (α) γ-Methylnaphtocarbostyril, schmilzt bei 292°.

(β) γ-Methyl-α-oxynaphtochinolin, (β) γ-Methylnaphtocarbostyril bildet flache, glitzernde Nadeln vom Schmelzpunkt 286°, destillirt unzersetzt.

Carbonsäuren der Naphtochinoline.

(β) α-Naphtochinolincarbonsäure, $C_{13}H_8N.CO_2H$ (durch Oxydation des (β) Naphtochinaldins erhalten) bildet ein weisses, bei 187° schmelzendes Krystallpulver. Das Natriumsalz krystallisirt mit $2^1/_2$ Mol. Wasser in stark glänzenden, weissen Schüppchen. Das Baryumsalz enthält 4 Mol., das Kupfersalz $1^1/_2$ Mol. Wasser. Das Hydrochlorat bildet gelbe, haarfeine Nadeln, das Platindoppelsalz krystallisirt mit 2 Mol. Wasser in orangefarbenen sechsseitigen Täfelchen. Bei der Destillation der Säure entsteht (β) Naphtochinolin.

(α) α-Phenyl-γ-naphtochinolincarbonsäure, (α) α-Phenylnaphtocinchoninsäure, $C_{13}H_7N.C_6H_5.CO_2H$, krystallisirt in citronengelben, bei circa 300° schmelzenden Nadeln. Das Natriumsalz enthält $^1/_2$ Mol., das Calciumsalz 4 Mol. Krystallwasser. Der Aethyläther bildet lange, gelbe, zu Büscheln vereinigte Nadeln, die bei 103° schmelzen. Durch Erhitzen der Säure mit Natronkalk erhält man (α) α-Phenylnaphtochinolin.

(β) α-Phenyl-γ-naphtochinolincarbonsäure, (β) α-Phenylnaphtocinchoninsäure, $C_{13}H_7N.C_6H_5.CO_2H$, krystallisirt in zarten, citronengelben Nadeln vom Schmelzpunkt 296°. Das Kalium- und Natriumsalz krystallisirt mit 5 Mol., das Calciumsalz mit 6 Mol., das Kupfersalz mit 1 Mol., das Zinksalz mit 2 Mol. Wasser. Beim Erhitzen der Säure oder bei der Destillation ihrer Salze entsteht (β) α-Phenylnaphtochinolin.

Hydronaphtochinoline.

(α) Oktohydronaphtochinolin, $C_{13}H_{17}N$, eine schön krystallisirende Substanz.

(β) Oktohydronaphtochinolin, $C_{13}H_{17}N$, existirt in zwei Modificationen, die bei 91° resp. 60° schmelzen, beide sind durch grosses Krystallisationsvermögen ausgezeichnet.

(α) α-Phenyltetrahydronaphtochinolin, $C_9H_{12}N.C_6H_5$, bildet einen klaren, honiggelben Syrup, ist schwach basisch, mit Eisenchlorid giebt es eine violette bis blutrothe Färbung, mit salpetriger Säure entsteht ein Nitrosoproduct.

(β) β-γ-Dimethyldihydronaphtochinolin, $C_{13}H_9N.(CH_3)_2$, bildet farblose Blättchen vom Schmelzpunkt 115°, mit salpetriger Säure entsteht ein Nitrosamin.

(β) γ-Methyl-β-amidonaphtyldihydronaphtochinolin, $C_{13}H_9N.C_{10}H_6NH_2.CH_3$ (als Nebenproduct bei der Darstellung des γ-Methylnaphtochinolins auftretend).

Anthrachinoline.

Wie vom Benzol das Chinolin, vom Naphtalin das Naphtochinolin, so leitet sich vom Anthracen durch Anlagerung eines Pyridinringes das Anthrachinolin ab. Diese Verbindung kann ebenso wie das Naphto-

chinolin in zwei Modificationen vorkommen, welche als α- und β-Verbindung bezeichnet werden. Diesen Körpern entsprechen die folgenden Formeln:

(α) Anthrachinolin

I. oder II.

(β) Anthrachinolin.

Bei dem (β) Anthrachinolin finden also ganz ähnliche Verhältnisse statt wie beim (β) Naphtochinolin, und man kann aus der Analogie mit letzterem schliessen, dass auch dem (β) Anthrachinolin die unsymmetrische Formel II zukommt.

Die Anthrachinoline lehnen sich zwar in ihrem Verhalten noch an das Chinolin und seine Derivate an, besitzen aber ausserdem gewisse Eigenschaften, welche sie als Abkömmlinge hochmolecularer Kohlenwasserstoffe erkennen lassen. So besitzen sie namentlich die Fähigkeit, durch Oxydation mit Chromsäure und Eisessig in Abkömmlinge des Anthrachinons, sogenannte Anthrachinonchinoline, überzugehen. Diese letzteren zeigen sämmtlich den Charakter von Farbstoffen.

Die Anthrachinoline wie die Anthrachinonchinoline entstehen aus den Nitro- resp. Amidoderivaten des Anthracens oder Anthrachinons nach denselben Methoden, welche den Aufbau des Chinolins und seiner Derivate aus Anilin gestatten.

1. Synthesen nach Skraup.

Das (β) Anthrachinolin ist erhalten worden durch Erhitzen des β-Anthramins, [Formel: NH_2], mit Nitrobenzol, Glycerin und Schwefel-

säure[1]); bei der Oxydation bildet es, wie schon erwähnt wurde, (β) Anthrachinonchinolin von der Formel[2]):

CO
N
CO

Das letztere geht beim Erhitzen mit Zinkstaub wieder in das Anthrachinolin über[3]).

Aus α-Nitroanthrachinon ist nach der Skraup'schen Methode ein Anthrachinonchinolin erhalten worden, welches offenbar der α-Reihe angehört und die folgende Formel hat[4]):

CO
CO
N

Ein technisch wichtiger Farbstoff ist das Alizarinblau; dasselbe stellt ein (β) Dioxyanthrachinonchinolin von folgender Constitution dar:

O OH
OH
N
O

Die Synthese dieser Verbindung ist insofern von historischem Interesse, als dieselbe den ersten Fall der Bildung eines Pyridinringes mit Hülfe von Glycerin darstellt. Als Ausgangsmaterial diente jedoch bei dieser Reaction nicht wie in den Skraup'schen Synthesen ein Amidokörper, sondern ein Nitroproduct, das β-Nitroalizarin von folgender Constitution[5]):

O OH
OH
NO_2
O

---

[1]) Gräbe, B. 17, 170. — [2]) Gräbe, A. 201, 349. — [3]) Gräbe, A. 201, 344; B. 17, 170. — [4]) Majert, D. R.-P. 26 197; B. 17, 91, Ref. — [5]) Prud'homme, Bl. 28, 62. Brunck, B. 11, 522. Gräbe, B. 11, 1646, 12, 1416; A. 201, 335.

Diese glatt verlaufende Darstellung des Alizarinblaus aus β-Nitroalizarin, Glycerin und Schwefelsäure führte Königs zu seinen Versuchen, das Chinolin aus Nitrobenzol, Glycerin und Schwefelsäure aufzubauen. Er erhielt jedoch die gewünschte Substanz nur in äusserst geringer Menge, und erst als Skraup an Stelle des Nitrobenzols ein Gemenge von Nitrobenzol und Anilin anwandte, liess sich die Methode der Alizarinblaudarstellung auch mit Erfolg auf die Chinoline übertragen.

2. Synthesen nach Döbner-Miller.

Nach dieser Methode ist das β-Amidoanthrachinon in (β) Anthrachinonchinaldin und die β-Amidoanthrachinonsulfosäure in (β) Anthrachinonchinaldinsulfosäure übergeführt worden [1]).

(β) Anthrachinolin, $C_{17}H_{11}N$ (bildet sich auch beim Erhitzen von Alizarinblau mit Zinkstaub), stellt farblose Blättchen oder Tafeln vom Schmelzpunkt 170° dar; siedet bei 446°; seine Lösungen fluoresciren intensiv blau. seine Salze sind gelb gefärbt, ihre verdünnten alkoholischen Lösungen besitzen intensiv grüne Fluorescenz. Das Jodäthylat bildet goldgelbe Nadeln, die daraus in Freiheit gesetzte Base stellt gelbe, wasserlösliche Krystalle dar.

(α) Anthrachinonchinolin, $C_{17}H_9O_2N$, ist ein gelber Farbstoff.

(β) Anthrachinonchinolin, $C_{17}H_9O_2N$, krystallisirt und sublimirt in gelben Nadeln oder Prismen vom Schmelzpunkt 185°; es ist eine schwache Base.

(β) Dioxyanthrachinonchinolin, Alizarinblau, $C_{17}H_7O_2N(OH)_2$, stellt dunkle, bräunlichviolette Nadeln dar; schmilzt bei 270°, sublimirt in Nadeln; der Dampf ist orangeroth; in Ammoniak löst es sich mit blauer Farbe. Das Pikrat bildet lange, dunkelorangerothe Prismen vom Schmelzpunkt 245°. Das Diacetylderivat stellt orangefarbene Nadeln dar vom Schmelzpunkt 224,5°; das Dibenzoylderivat bildet rothe Prismen mit grünem Reflex und schmilzt bei 244°. Beim Erhitzen des Alizarinblaus mit Ammoniak auf 200° wird eine Hydroxylgruppe durch die Amidogruppe ersetzt und es entsteht Alizarinblauamid, $C_{17}H_7O_2N.OH.NH_2$, dunkelblaue Nadeln vom Schmelzpunkt 255°; beim Kochen mit verdünnter Schwefelsäure wird Alizarinblau regenerirt.

(β) α-Methylanthrachinonchinolin, (β) Anthrachinonchinaldin, $C_{17}H_8O_2N.CH_3$, sowie seine Sulfosäure sind gelbe Farbstoffe.

Pyrenolin.

Das Pyren, ein Kohlenwasserstoff der Formel $C_{16}H_{10}$, liefert bei der Nitrirung ein Nitropyren und dieses bildet bei der Reduction Amidopyren. Wird das so gewonnene Amidopyren mit Nitrobenzol, Glycerin und Schwefelsäure erhitzt, so bildet sich ein hochmoleculares Chinolin, das Pyrenolin, $C_{19}H_{11}N$.

[1]) Majert, D. R.-P. 26197; B. 17, 91, Ref.

Da das Pyren aus vier symmetrisch an einander gelagerten Benzolkernen besteht, ihm also die folgende Constitution zukommt:

so muss das Pyrenolin nach einem der drei folgenden Schemata constituirt sein [1]):

I. II. III.

Pyrenolin, $C_{19}H_{11}N$, krystallisirt in goldgelben Schuppen, schmilzt bei 152 bis 153⁰, giebt fluorescirende Lösungen. Das Platindoppelsalz ist roth, das Sulfat krystallisirt mit ½ Mol. Wasser in Nädelchen vom Schmelzpunkt 246⁰; das Pikrat bildet Nädelchen, die über 260⁰ zerfallen; das Jodmethylat stellt dunkelrothe Nädelchen dar, schmilzt bei 212⁰.

Acridine.

Das Acridin, $C_{13}H_9N$, ist eine Verbindung, welche man sich entstanden denken kann aus dem Anthracen durch Ersatz einer mittelständigen CH-Gruppe durch Stickstoff. Diese Beziehungen gehen aus der folgenden Zusammenstellung deutlich hervor:

---

[1]) Jahoda, M. 8, 442.

CH CH CH
CH C C CH
CH C C CH
CH CH CH
Anthracen

CH CH CH
CH C C CH
CH C C CH
CH N CH
Acridin

Diese Acridinformel ist zuerst von Riedel[1]) auf Grund folgender Erwägungen aufgestellt worden. Unterwirft man das Acridin der Oxydation mit Kaliumpermanganat, so bildet sich die sogenannte Acridinsäure oder α-β-Chinolindicarbonsäure:

CO_2H
CO_2H
N

Es folgt daraus, dass sich das Acridin auffassen lässt als ein α-β-disubstituirtes Chinolin. Die Carboxylgruppen in der Acridinsäure sind aber aus einem Complex C_4H_4 entstanden, wie das aus einem Vergleich der Formel des Acridins mit der ihres Oxydationsproductes hervorgeht:

$C_9H_5N \, . \, C_4H_4$	$C_9H_5N(CO_2H)_2$.
Acridin	Acridinsäure

Es wurde durch diese Beziehung höchst wahrscheinlich gemacht, dass der Complex C_4H_4 einem zweiten Benzolring im Acridin angehöre, derart, dass dieser Complex mit dem α- und β-Kohlenstoffatom eines Chinolinkerns zu einem sechsgliederigen Ringe zusammengetreten sei. Wir gelangen dadurch zu der oben angeführten Acridinformel. Die Oxydation des Acridins zur Acridinsäure stellt sich somit der Bildung von Chinolinsäure aus Chinolin an die Seite:

CH CH
CH C CH
CH C CH
N CH

giebt

CH
CH C . CO_2H
CH C . CO_2H
N

CH CH CH
CH C C CH
CH C C CH
CH N CH

giebt

CH CH
CH C C . CO_2H
CH C C . CO_2H
CH N

Diese Formel des Acridins und namentlich auch die Existenz einer Diagonalbindung im Pyridinring dieser Verbindung ist später durch die Synthese des Acridins aus Diphenylformamid sichergestellt worden:

[1]) Riedel, B. 16, 1609.

CHO — N = H_2O + CH — N

Diphenylformamid Acridin

Riedel leitet aus der Acridinformel die Folgerung ab, dass auch in den Chinolin- und Pyridinderivaten im engeren Sinne der Pyridinring die nach beiden Seiten hin symmetrische Structur:

C
C C
C C
N

besitzen müsse, doch ist es nicht unwahrscheinlich, dass diese Bindungsform nur in denjenigen Pyridinderivaten existirt, welche nach beiden Seiten hin symmetrisch constituirt sind, wie das Pyridin selbst, die γ-Monoderivate, die $\alpha_1 \alpha_2$- und $\beta_1 \beta_2$-Biderivate desselben mit gleichen Substituenten und endlich das Acridin, dass jedoch im Chinolin und seinen Substitutionsproducten im Pyridinring dieselbe Vertheilung der doppelten Bindungen herrsche, wie wir sie im Benzol annehmen. Die Verhältnisse lassen sich alsdann in Parallele stellen mit den zwischen den gewöhnlichen Benzolderivaten und dem Benzochinon bestehenden Beziehungen, in denen wir auch zwei verschiedenartig constituirte sechsgliederige Ringe annehmen:

C — C C — C C — C (gewöhnliche Benzolderivate)

CO — CH CH — CH CH — CO (Benzochinon)

gewöhnliche Benzolderivate Benzochinon

Was die Nomenclatur der Acridinderivate betrifft, so geht dieselbe aus der in dem folgenden Schema angegebenen Bezeichnung der Orte, an welchen Substitution im Acridin stattfinden kann, hervor:

ana ms ana
p 1 2 p
m m
o N o

Diese Nomenclatur gleicht genau der in der Chinolinreihe angewandten Bezeichnungsweise, nur mit dem Unterschiede, dass die γ-Stellung des Pyridinringes, die einzige, an der Substitution im Pyridin-

ringe des Acridins stattfinden kann, hier mit ms (= meso) bezeichnet wird. Ferner muss, da wir im Acridin zwei Benzolringe haben, bei denjenigen Verbindungen, welche in diesen beiden Ringen gleichzeitig substituirt sind, den Zeichen o, m, p und ana noch der Index 1 oder 2 beigefügt werden.

Normale Acridine.

Das Acridin, so genannt nach seiner Eigenschaft, eine heftig reizende Wirkung auf die Epidermis und die Schleimhäute auszuüben, ist zuerst von Gräbe und Caro [1]) aus dem Rohanthracen des Steinkohlentheers isolirt worden.

Das Acridin und seine Homologen stellen tertiäre Basen dar, welche mit Säuren Salze zu bilden und mit Halogenalkylen additionelle Verbindungen einzugehen vermögen. Die verdünnten Lösungen des Acridins und seiner Derivate sind durch ihre Fluorescenz ausgezeichnet. Bei der Reduction addiren die normalen Acridine zwei Atome Wasserstoff unter Sprengung der in ihnen enthaltenen Diagonalbindung und gehen in Dihydroacridine über, welche keine basischen Eigenschaften mehr besitzen und leicht wieder zu den ursprünglichen Verbindungen oxydirt werden können [2]).

Die synthetischen Darstellungsmethoden von Verbindungen der Acridinreihe sind sehr zahlreich, doch lassen sich die meisten derselben unter einem Gesichtspunkt betrachten.

Das Ausgangsmaterial bildet einerseits Diphenylamin oder ein Derivat desselben, andererseits eine organische Säure, welche beliebig substituirt sein kann, oder deren Chlorid. Die Reaction, welche man derart ausführt, dass die beiden erwähnten Componenten mit Chlorzink resp. Phosphorsäureanhydrid erhitzt werden, verläuft in der Weise, dass zunächst unter Austritt einer Molekel Wasser oder Chlorwasserstoff das diphenylirte Amid der angewandten Säure entsteht:

$$C_6H_5\diagdown NH \diagup C_6H_5 + \overset{R}{CO_2H} = C_6H_5\diagdown \underset{N}{\overset{\overset{R}{CO}}{|}} \diagup C_6H_5 + H_2O$$

$$\text{oder}\quad C_6H_5\diagdown NH \diagup C_6H_5 + \overset{R}{COCl} = C_6H_5\diagdown \underset{N}{\overset{\overset{R}{CO}}{|}} \diagup C_6H_5 + HCl.$$

Diese Verbindungen spalten darauf eine zweite Molekel Wasser ab und gehen in ms-substituirte Acridine über:

---

[1]) Gräbe u. Caro, A. 158, 265. Medicus, B. 17, 196. Anschütz, B. 17, 438. — [2]) Bernthsen, A. 224, 51.

$$C_6H_5 \diagdown \overset{\overset{R}{|}}{CO} \diagup C_6H_5 \text{ (N)} = C_6H_4 \diagdown \overset{\overset{R}{|}}{C} \diagup C_6H_4 \text{ (N)} + H_2O.$$

In dieser Weise sind die folgenden Verbindungen der Acridinreihe erhalten worden:

Aus	Ameisensäure	und	Diphenylamin	Acridin [1]),
„	Essigsäure	„	„	ms-Methylacridin [2]),
„	Valeriansäure	„	„	ms-Butylacridin [3]),
„	Benzoësäure	„	„	ms-Phenylacridin [4]),
„	Phtalsäure (o-Carboxybenzoësäure)	„	„	ms-Acridylbenzoësäure [5]), [ms-(o-Carboxyphenyl)acridin]
„	p-Amidobenzoësäure	und	„	ms-(p-Amidophenyl)acridin [6]).

Anstatt die Säuren mit Diphenylamin zu condensiren, kann man auch die Reaction in ihre beiden Phasen zerlegen, indem man zunächst das betreffende Diphenylamid darstellt und dieses alsdann mit einem Condensationsmittel erhitzt.

Ebenso wie organische Säuren und deren Chloride lassen sich auch die Trichloride der Form $R.CCl_3$ zur Acridinsynthese verwenden; man nimmt in diesem Falle als Condensationsmittel Zinkoxyd. So ist aus Chloroform mit Diphenylamin Acridin [7]), aus Benzotrichlorid ms-Phenylacridin [8]) dargestellt worden. Auch aus Benzonitril ist das ms-Phenylacridin in gleicher Weise erhalten worden [9]).

Bisher haben wir nur den Fall betrachtet, dass Diphenylamin selbst mit verschiedenen Säuren condensirt wird, und gesehen, dass dabei gemäss obiger Bildungsgleichung nur ms-substituirte Acridine entstehen. Condensirt man dagegen Diphenylamine, welche in den Benzolkernen substituirt sind, mit Säuren, so entstehen auch in den Benzolkernen substituirte Acridine. So erhält man aus p-Amidodiphenylamin und Benzoësäure p-Amido-ms-phenylacridin [10]) nach folgender Gleichung:

$$NH_2\text{-}C_6H_4\text{-}NH\text{-}C_6H_5 + C_6H_5CO_2H = NH_2\text{-}C_{13}H_7N\text{-}C_6H_5 + 2H_2O.$$

[1]) Bernthsen u. Bender, B. 16, 1802. Bernthsen, A. 224, 3; B. 16, 767. — [2]) Besthorn u. O. Fischer, B. 16, 74. O. Fischer, B. 16, 1820. Bernthsen u. Bender, B. 16, 1808. Bernthsen, A. 224, 34. — [3]) Bernthsen u. Traube, B. 17, 1508. Bernthsen, A. 224, 41. — [4]) Bernthsen u. Bender, B. 16, 1809. Bernthsen, A. 224, 12. — [5]) Bernthsen u. Traube, B. 17, 1510. Bernthsen, A. 224, 45. — [6]) Hess u. Bernthsen, B. 18, 697. — [7]) O. Fischer u. Körner, B. 17, 101. — [8]) Bernthsen u. Bender, B. 16, 1809. — [9]) Bernthsen, A. 192, 19. — [10]) Hess u. Bernthsen, B. 18, 692.

p-Oxydiphenylamin ist in gleicher Weise mit Benzoësäure zu p-Oxy-ms-phenylacridin[1]) condensirt worden; aus Phenyl-p-toluidin:

$$CH_3 \cdot C_6H_3 - NH - C_6H_5$$

entsteht mit Ameisensäure p-Methylacridin,
„ Essigsäure p-ms-Dimethylacridin,
„ Benzoësäure p-Methyl-ms-phenylacridin.

Die letztgenannte Verbindung geht bei der Oxydation in ms-Phenyl-p-acridincarbonsäure über[2]).

Die bisher betrachteten Synthesen sind dadurch charakterisirt, dass die Schliessung des Pyridinringes durch ein Eingreifen des ms-Kohlenstoffatoms in beide Benzolkerne des Acridins stattfindet. Bei der folgenden Reaction ist dieses Kohlenstoffatom schon im Ausgangsmaterial einseitig an Benzol gebunden. Lässt man Anthranilsäure oder Chloranthranilsäure auf ein Chlorbenzol einwirken, welches noch andere negative Gruppen enthält, wie das Dinitrochlorbenzol oder Dinitrodichlorbenzol, so findet leicht unter Chlorwasserstoffabspaltung eine Reaction statt, welche sich durch die folgende Gleichung ausdrücken lässt:

$$C_6H_4(CO_2H)(NH_2) + Cl\cdot C_6H_3(NO_2)_2 = HCl + C_6H_4(CO_2H)-NH-C_6H_3(NO_2)_2$$

Erhitzt man die so entstandene substituirte Diphenylamin-o-carbonsäure mit concentrirter Schwefelsäure, so geht sie unter Wasserabspaltung in o-p-Dinitro-ms-oxyacridin über:

$$C_6H_4(CO_2H)-NH-C_6H_3(NO_2)_2 = H_2O + C_6H_4\left\langle{COH \atop N}\right\rangle C_6H_2(NO_2)_2$$

Ein eigenthümliches Verhalten zeigt diese Diphenylamin-o-carbonsäure bei der Reduction mit Zinn und Salzsäure. Es findet hierbei nicht nur Umwandlung der beiden Nitrogruppen in Amidogruppen statt, sondern es tritt auch eine spontane Wasserabspaltung ein. Das entstehende Product ist ein Acridinderivat, jedoch nicht das zu erwartende o-p-Diamido-ms-oxyacridin,

---

[1]) Hess u. Bernthsen, B. 18, 695. — [2]) Bonna, A. 239, 55.

COH

NH_2,

N NH_2

sondern das demselben isomere o-p-Diamido-ms-ketodihydroacridin von der Formel [1]):

CO

NH_2.

NH NH_2

Die Entstehung dieser Verbindung erinnert an die Bildung des γ-Ketodihydrochinolins aus β-Anilidoacrylsäure resp. β-Anilpropionsäure (vergl. S. 147).

Wichtig für die Erkennung der Constitution des Acridins ist ferner seine Bildung aus Salicylaldehyd und Anilin beim Erhitzen der Componenten unter Zusatz von Chlorzink [2]). Diese Reaction lässt sich durch die folgende Gleichung ausdrücken:

CHO, OH + NH_2 = $2\,H_2O$ + CH, N

Auf pyrogenetischem Wege lässt sich das Acridin aus o-Tolylanilin beim Leiten der Dämpfe desselben durch eine glühende Röhre erhalten, ähnlich wie nach Königs Chinolin aus Allylanilin entsteht [3]):

CH_3, NH = $2\,H_2$ + CH, N

o-Tolylanilin

o-Ditolylamin, (CH_3, NH CH_3), liefert ganz in derselben Weise o-Methylacridin [3]).

Während bei den letztgenannten beiden Synthesen die Ringschliessung durch das Eingreifen einer Methylgruppe in den Benzolkern

---

[1]) Jourdan, B. 18, 1444. — [2]) Möhlau, B. 19, 2451. — [3]) Gräbe, B. 17, 1370.

erfolgt, beruhen die beiden folgenden Darstellungsweisen von Acridinderivaten auf dem Eintritt einer Amidogruppe in den Benzolkern. Es ist das erstens die Bildung von p-Methylacridin bei der Destillation von Diamido-di-p-tolylphenylmethan [1]) über Zinkstaub:

CH, CH_3, NH_2, NH_2, CH_3

Diamido-di-p-tolylphenylmethan

Die Reaction lässt sich am leichtesten unter der Annahme erklären, dass das Diamido-di-p-tolylphenylmethan zunächst einen p-Toluidinrest abspaltet und das entstehende Phenyl-p-amidotolylmethan,

CH, CH_3, NH_2

sich alsdann unter Wasserstoffaustritt zu p-Methylacridin condensirt.

Dieser Reaction ganz analog ist die Bildung eines gelben Farbstoffes, des Chrysanilins, welches in der Fuchsinschmelze entsteht [2]) und auch durch Erhitzen von o-p-p-Triamidotriphenylmethan mit Arsensäure erhalten worden ist. Die Arsensäure dient hier dazu, die Abspaltung von Wasserstoff zu erleichtern [3]):

NH_2, CH, NH_2, NH_2 = NH_2, NH_2, N + $2\,H_2$.

o-p-p-Triamidotriphenylmethan — Chrysanilin

Das Chrysanilin ist also m-Amido-ms-(p-amidophenyl)acridin.

Das in der ms-Stellung methylirte Acridin zeichnet sich vor seinen

[1]) Ullmann, J. 36, 246. — [2]) Hofmann, Jb. 1862, 346; B. 2, 378. — [3]) O. Fischer u. Körner, B. 17, 203. Anschütz, B. 17, 433.

Isomeren dadurch aus, dass in ihm die Methylgruppe eine ganz ähnliche Reactionsfähigkeit besitzt, wie diejenige des Chinaldins. Wie dieses, vermag das ms-Methylacridin mit Chloral zu einer Verbindung zusammenzutreten, welche der aus Chinaldin und Chloral entstehenden Substanz analog ist und sich als ms-(ω-Trichlor-β-oxypropyl-)acridin bezeichnen lässt. Mit Alkalien erhält man daraus ms-Acridylacrylsäure, welche durch gelinde Oxydation in ms-Acridylaldehyd übergeführt werden kann. Durch weitere Oxydation dieses Aldehyds endlich gelangt man zur ms-Acridincarbonsäure [1]).

Acridin, $C_{13}H_9N$.

Acridin krystallisirt in langen, farblosen, breiten Nadeln oder Blättchen vom Schmelzpunkt 107°; destillirt unzersetzt oberhalb 360°, mit Wasserdämpfen ist es flüchtig. Es besitzt stark basische Eigenschaften und ist sehr beizend. Seine selbst sehr verdünnten Lösungen fluoresciren blaugrün. Mit Jodjodkalium entsteht in denselben ein braunrother Niederschlag. Das Hydrochlorat krystallisirt mit 1 Mol. Wasser. Das Pikrat bildet sternförmig gruppirte, zarte Prismen von canariengelber Farbe mit grünlichem Schimmer, die bei 208° partiell schmelzen. Acridin bildet zwei Jodäthylate, $(C_{13}H_9N)_2C_2H_5J$ und $C_{13}H_9N . C_2H_5J$. Beim Nitriren des Acridins entstehen zwei Mononitroacridine, die bei 214° resp. 154° schmelzen, und ein Dinitroacridin. Das Nitroacridin vom Schmelzpunkt 214° giebt bei der Reduction Amidoacridin vom Schmelzpunkt 209°, dessen Pikrat in granatrothen, durchscheinenden Prismen krystallisirt.

Monosubstitutionsproducte.

ms-Methylacridin, $C_{13}H_8N.CH_3$, krystallisirt in Säulen, aus Wasser in feinen Nadeln, aus Benzol in strahligen Aggregaten vom Schmelzpunkt 92 bis 94°; es ist weniger beissend als Acridin. Das Jodmethylat schmilzt bei 185° und bildet mit Natronlauge das n-ms-Dimethylacridiniumhydroxyd vom Schmelzpunkt 187°. Bei der Oxydation des ms-Methylacridins mit Kaliumpermanganat entsteht α-β-γ-Chinolintricarbonsäure, mit Salpetersäure dagegen Trinitro-ms-acridincarbonsäure. Mit Chloral bildet das ms-Methylacridin ms-(ω-Trichlor-β-oxypropyl)acridin, $C_{13}H_8NCH_2 . CHOH . CCl_3$, welches in blassgelben, derben Nadeln oder Säulen krystallisirt und beim Erhitzen in Chloral und Methylacridin zerfällt. Mit Alkalien erhitzt, bildet es ms-Acridylacrylsäure, $C_{13}H_8N . CH:CH . CO_2H$, ein gelber, amorpher Niederschlag, der sich beim Erhitzen in Kohlensäure und ms-Vinylacridin spaltet; durch Reduction entsteht ms-Acridylpropionsäure, $C_{13}H_8N . CH_2 . CH_2 . CO_2H$, bei der Oxydation ms-Acridylaldehyd, $C_{13}H_8N . CHO$, welcher in feinen, gelben, seideglänzenden Nadeln krystallisirt und bei 139 bis 140° schmilzt. An der Luft oxydirt sich der Aldehyd zu ms-Acridincarbonsäure, $C_{13}H_8N . CO_2H$, welche in atlasglänzenden Nadeln krystallisirt und beim Erhitzen über 300° in Kohlensäure und Acridin zerfällt. Die Lösungen der Alkalisalze fluoresciren blau.

o-Methylacridin, $C_{13}H_8NCH_3$, schmilzt niedriger als Acridin.

p-Methylacridin, $C_{13}H_8NCH_3$, sublimirt in Nadeln vom Schmelzpunkt 131 bis 132°; riecht schwach aromatisch, greift die Schleimhäute stark an; die schwefelsaure Lösung fluorescirt grün. Das aus Phenyl-p-toluidin und

---

1) Bernthsen u. Muhlert, B. 20, 1541.

Ameisensäure entstehende Methylacridin, welches mit dem eben beschriebenen identisch sein sollte, schmilzt bei 110 bis 112°.

ms-Butylacridin, $C_{13}H_8N . C_4H_9$, ist nur schwierig krystallinisch zu erhalten; das Hydrochlorat bildet glänzende, braungelbe, prismatische und säulenförmige Krystalle vom Schmelzpunkt 191°, das Nitrat krystallisirt in Nadelbüscheln und schmilzt bei 139°, das Chromat, orangerothe Krystallnadeln, schmilzt oberhalb 100°. Die Lösungen der Salze fluoresciren blaugrün.

ms-Phenylacridin, $C_{13}H_8N . C_6H_5$, krystallisirt aus Alkohol in dünnen, farblosen Prismen, aus Benzol in schief abgeschnittenen, dicken Prismen; schmilzt bei 181° und siedet bei 403 bis 404°. Das Jodmethylat krystallisirt in braunschwarzen Formen, giebt beim Zerreiben ein zinnoberrothes Pulver und wird durch Natronlauge in n-Methyl-ms-phenylacridiniumhydroxyd übergeführt; letzteres bildet Prismen vom Schmelzpunkt 108° und zerfällt bei hoher Temperatur in Acridin und Methylalkohol. Beim Nitriren des ms-Phenylacridins bildet sich Dinitro- und Trinitro-ms-phenylacridin, aus denen durch Reduction die entsprechenden Amidoderivate dargestellt worden sind. Beim Sulfuriren bildet sich ms-Phenylacridindisulfosäure und daraus in der Kalischmelze ms-Phenyldioxyacridin.

ms-(p-Amidophenyl)acridin, $C_{13}H_8N . C_6H_4NH_2$, bildet kleine, gelbe Prismen vom Schmelzpunkt 215 bis 220°.

ms-(o-Carboxyphenyl)acridin, Acridylbenzoësäure, $C_{13}H_8N . C_6H_4 . CO_2H$, bildet ein gelbes Krystallpulver, besitzt basische und saure Eigenschaften, zerfällt bei starkem Erhitzen in Phenylacridin und Kohlensäure

Disubstitutionsproducte.

ms-p-Dimethylacridin, $C_{13}H_7N(CH_3)_2$, bildet gelbliche Prismen vom Schmelzpunkt 122 bis 123°.

p-Methyl-ms-phenylacridin, $C_{13}H_7N . CH_3 . C_6H_5$, krystallisirt in weissen Nadeln vom Schmelzpunkt 135 bis 136°. Bei der Oxydation geht es über in

ms-Phenyl-p-acridincarbonsäure, $C_{13}H_7N . C_6H_5 . CO_2H$, vom Schmelzpunkt 252 bis 255°.

ms-Phenyl-p-amidoacridin, $C_{13}H_7N . C_6H_5 . NH_2$, ist amorph, gelb gefärbt, die Salze sind meist harzig und roth gefärbt, die Lösungen der Base in Benzol und Aether fluoresciren grün.

ms-Phenyl-p-oxyacridin, $C_{13}H_7N . C_6H_5 . OH$, krystallisirt aus Alkohol in gelben Täfelchen oder Blättchen, aus Aether in Prismen, schmilzt etwas oberhalb 275°, ist zugleich Base und Phenol. Die Acetylverbindung bildet vierseitige, stumpf zugespitzte, glänzende Prismen vom Schmelzpunkt 173 bis 174°.

ms-(p-Amidophenyl)m-amidoacridin, Chrysanilin, $C_{13}H_7N . (C_6H_4NH_2)NH_2$, krystallisirt in gelben, prismatischen Nadeln, färbt Wolle und Seide goldgelb. Das secundäre Hydrochlorat krystallisirt mit 1 Mol. Wasser und geht bei 160 bis 180° in das primäre Salz über; das Pikrat krystallisirt gleichfalls mit 1 Mol. Wasser in rubinrothen Nadeln. Mit Jodmethyl entsteht eine Verbindung, welche drei Methylgruppen enthält, Trimethylchrysanilin, dessen Jodhydrat in rothen Nadeln krystallisirt; mit Jodäthyl entsteht ein Triäthylderivat. Diacetylchrysanilin, $C_{13}H_7N(NHCOCH_3)(C_6H_4NHCOCH_3)$, bildet mikroskopische Nädelchen, löst sich in Alkohol mit blauer Fluorescenz.

ms-(p-Amidophenyl)m-oxyacridin, Chrysophenol, $C_{13}H_7N$. $(C_6H_4NH_2)OH$, entsteht aus Chrysanilin durch Erhitzen mit Salzsäure; es bildet kleine, gelbrothe Nadeln, welche 1 Mol. Krystallwasser enthalten.

Polysubstitutionsproducte.

Das o-p-Dinitro-ms-oxyacridin und o-p-Dinitrochlor-ms-oxyacridin sind nicht näher beschrieben worden.

Hydroacridine.

Durch Reduction der Acridine entstehen, wie schon erwähnt wurde, Dihydroproducte, indem die im Pyridinring der Acridine enthaltene Diagonalbindung gesprengt wird und sich je ein Wasserstoffatom an das Stickstoffatom und das ms-Kohlenstoffatom anlagert. Die Dihydroacridine leiten sich also von dem folgenden Schema ab:

```
     C       C       C
  C//  \C/    \C/  \\C
  |     ||     ||     |
  C\\  /C\    /C\  //C
     C       N       C
```

Die dieser Körperclasse angehörigen Verbindungen unterscheiden sich scharf von den normalen Acridinen dadurch, dass sie keine basischen Eigenschaften besitzen. Durch gelinde Oxydationsmittel werden sie in die normalen Acridine verwandelt.

Die Reduction der Acridine lässt sich bequem mit Natriumamalgam bewirken. Aus dem Acridin selbst sind dabei zwei verschiedene Verbindungen erhalten worden, das sogenannte lösliche und das unlösliche Hydroacridin. Ersteres ist das Dihydroacridin der Formel $C_{13}H_{11}N$, während das zweite vielleicht ein Condensationsproduct aus zwei hydrirten Acridinkernen ist und als Dihydrodiacridin aufgefasst werden kann [1]).

Reducirt man Acridin mit stärker wirkenden Agentien, wie Jodwasserstoffsäure und Phosphor, so gelingt es, acht Wasserstoffatome in seine Molekel einzuführen und ein Octohydroacridin zu gewinnen [2]).

Von substituirten Dihydroacridinen sind durch Reduction der ihnen entsprechenden normalen Acridine die folgenden gewonnen worden: ms-Methyldihydroacridin [3]), ms-Butyldihydroacridin [4]), ms-Phenyldihydroacridin [5]), ms-(o-Carboxyphenyl)dihydroacridin oder Dihydroacridylbenzoësäure [6]) und zwei p-Amido-ms-phenyldihydroacridine [7]).

---

[1]) Gräbe u. Caro, A. **158**, 278. Bernthsen u. Bender, B. **16**, 1818, 1972. Bernthsen, A. **224**, 11. — [2]) Gräbe, B. **16**, 2831. — [3]) Bernthsen u. Bender, B. **16**, 1808. — [4]) Bernthsen, A. **224**, 44. — [5]) Bernthsen u. Bender, B. **16**, 1815. Bernthsen, A. **224**, 25. — [6]) Bernthsen, A. **224**, 49. — [7]) Hess u. Bernthsen, B. **18**, 695.

Als Derivate, und zwar als ms-Ketosubstitutionsproducte des Dihydroacridins, sind ferner aufzufassen das o-p-Diamido-ms-ketodihydroacridin und das p_1-Chlor-o_2-p_2-diamido-ms-ketodihydroacridin, deren Bildung bei der Reduction der Dinitrodiphenylamin-o-carbonsäure und ihres Chlorderivates bereits oben besprochen wurde [1]).

Dihydroacridin, $C_{13}H_{11}N$, krystallisirt in farblosen Säulen vom Schmelzpunkt 169⁰, ist unzersetzt sublimirbar; beim Erhitzen auf 300⁰ zerfällt es in Wasserstoff und Acridin.

Unlösliches Hydroacridin ist farblos, durch Sublimation wird es in Acridin und Dihydroacridin gespalten.

Octohydroacridin, $C_{13}H_{17}N$, krystallisirt in farblosen Blättchen oder langen Tafeln; es wirkt nicht beissend, ist basisch; es schmilzt bei 84⁰ und siedet bei 320⁰. Mit Essigsäureanhydrid resp. Benzoylchlorid entsteht ein Acetyl- resp. Benzoylderivat, mit Jodmethyl das n-Methyloctohydroacridin.

ms-Methyldihydroacridin, $C_{13}H_{10}N.CH_3$, ist krystallisirbar; geht durch Oxydation mit Salpetersäure in Methylacridin über.

ms-Butyldihydroacridin, $C_{13}H_{10}N.C_4H_9$, bildet weisse Blättchen vom Schmelzpunkt 98 bis 100⁰.

ms-Phenyldihydroacridin, $C_{13}H_{10}N.C_6H_5$, krystallisirt in farblosen Nadeln vom Schmelzpunkt 163 bis 164⁰; beim Sieden spaltet es Wasserstoff ab, mit Jodmethyl entsteht n-Methyl-ms-phenyldihydroacridin, welches Nadeln vom Schmelzpunkt 104⁰ bildet. Bei der Oxydation geht letzteres in Methylphenylacridiniumhydroxyd über, aus dem es durch Reduction wiedergewonnen werden kann. n-Acetyl-ms-phenyldihydroacridin bildet warzenförmige, harte Krystalle vom Schmelzpunkt 128⁰.

ms-(o-Carboxyphenyl)dihydroacridin, Dihydroacridylbenzoësäure, $C_{13}H_{10}N.C_6H_4CO_2H$, bildet farblose Blätter vom Schmelzpunkt 160 bis 165⁰.

p-Amido-ms-phenyldihydroacridin, $C_{13}H_9N.NH_2.C_6H_5$, existirt in zwei Modificationen, von denen die eine in silberglänzenden, bei 181 bis 192⁰ schmelzenden Blättchen, die andere in undeutlich krystallinischen, weissen Massen krystallisirt, die bei 155 bis 160⁰ schmelzen.

o-p-Diamido-ms-ketodihydroacridin, $C_{13}H_7N.O.(NH_2)_2$, bildet gelblich gefärbte, platte Nadeln oder dicke Prismen, schmilzt bei 222 bis 223⁰; es bildet mit Säuren krystallisirbare Salze. Eisenchlorid erzeugt in der salzsauren Lösung zuerst intensive Gelbfärbung, dann einen grünschwarzen Niederschlag.

p_1-Chlor-o_2-p_2-diamido-ms-ketodihydroacridin, $C_{13}H_6N.Cl.(NH_2)_2.O$, bildet glänzende, grünliche Krystalle, die bei 230⁰ schmelzen; mit Säuren entstehen gut krystallisirende Salze.

Benznaphtacridine und Naphtacridine.

Denkt man sich einen Benzolkern im Acridin durch Naphtalin ersetzt, so gelangt man zu einer Verbindung der Formel:

$$C_{10}H_6\left\langle\begin{array}{c}CH\\|\\N\end{array}\right\rangle C_6H_4,$$

welche Benznaphtacridin heisst.

---

1) Jourdan, B. 18, 1450. 1452.

Befindet sich auch an Stelle des zweiten Benzolringes ein Naphtalinkern, so hat man die Verbindung:

$$C_{10}H_6\langle\begin{matrix}CH\\ |\\ N\end{matrix}\rangle C_{10}H_6.$$

Naphtacridin

Es sind nur einige wenige Vertreter dieser Körperclassen bekannt; dieselben entstehen in ganz ähnlicher Weise, wie die gewöhnlichen Acridine, denen sie auch in ihrem gesammten Verhalten sehr ähnlich sind.

ms-Phenylbenz(β)naphtacridin entsteht aus Phenyl-β-naphtylamin beim Erhitzen mit Benzoësäure und Phosphorsäureanhydrid [1]) nach folgender Gleichung:

$$\begin{matrix}C_6H_5\\ \end{matrix}\!\!\searrow_{NH}\!\!\nearrow C_{10}H_7 + \begin{matrix}C_6H_5\\ |\\ CO_2H\end{matrix} = C_6H_4\langle\begin{matrix}C_6H_5\\ |\\ C\\ |\\ N\end{matrix}\rangle C_{10}H_6 + 2\,H_2O.$$

Ganz in derselben Weise gewinnt man aus β-Dinaphtylamin und Benzoësäure resp. aus Benzoyl-β-dinaphtylamin ms-Phenyl(β)naphtacridin [1]). Das letztgenannter Verbindung entsprechende ms-Phenyl(β)dihydronaphtacridin entsteht beim Erhitzen von einer Molekel Benzaldehyd mit zwei Molekeln β-Naphtylamin unter Zusatz eines Condensationsmittels. Man kann die Reaction in der Weise erklären, dass zunächst β-Dinaphtylamin entsteht, welches alsdann mit Benzaldehyd gemäss der folgenden Gleichung reagirt [2]):

$$C_{10}H_7\!\!\searrow_{NH}\!\!\nearrow C_{10}H_7 + \begin{matrix}C_6H_5\\ |\\ CHO\end{matrix} = C_{10}H_6\langle\begin{matrix}C_6H_5\\ \cdot\\ CH\\ \\ NH\end{matrix}\rangle C_{10}H_6 + H_2O.$$

Durch Oxydation geht diese Verbindung in das schon erwähnte ms-Phenyl(β)naphtacridin über.

Das (β) Naphtacridin selbst entsteht als Nebenproduct bei der Darstellung von (β) γ-Methylnaphtochinolin aus Aceton, Methylal und β-Naphtylamin [3]); die Anwesenheit des Acetons ist nicht erforderlich.

ms-Phenylbenz(β)naphtacridin, $C_{17}H_{10}N.C_6H_5$, sublimirt in fast weissen Nadeln vom Schmelzpunkt 198°; das Hydrochlorat krystallisirt in Nadeln vom Schmelzpunkt 235°, das Platindoppelsalz bildet glänzende, gelbe Nadeln.

(β) Naphtacridin, $C_{21}H_{13}N$, krystallisirt in gelben Nadeln vom Schmelzpunkt 216°; die alkoholische Lösung fluorescirt dunkelblau. Das Pikrat bildet farblose Prismen vom Schmelzpunkt 202 bis 203°. Das Naphtacridin addirt 2 Mol. Jodäthyl, mit salpetriger Säure entsteht eine bei 238° schmelzende Substanz.

---

[1]) Claus u. Richter, B. **17**, 1595. Ris, B. **17**, 2029. — [2]) Claisen, A. **237**, 270. — [3]) Reed, J. **34**, 160; **35**, 298.

ms-Phenyl(β)naphtacridin, $C_{21}H_{12}N.C_6H_5$, bildet hellgelbe, bei 297° (294°) schmelzende Nadeln; das Hydrochlorat krystallisirt in langen, goldrothen, glänzenden Nadeln; das Platindoppelsalz stellt gleichfalls gelbe, das Chromat rothbraune Nadeln dar.

ms-Phenyl-(β)-dihydronaphtacridin, $C_{21}H_{14}N.C_6H_5$, ist ein krystallinischer Körper; geht durch Oxydation leicht in Phenylnaphtacridin über.

Phenanthroline und Pseudophenanthroline.

Nachdem es gelungen war, Anilin mittelst Glycerin, Nitrobenzol und Schwefelsäure in Chinolin überzuführen, erschien es von Interesse, auch das Verhalten der Phenylendiamine gegen diese Agentien zu untersuchen. Man konnte hierbei, je nachdem nur eine oder beide Amidogruppen in Reaction traten, das Entstehen von Amidochinolinen oder von Repräsentanten einer ganz neuen Körperclasse erwarten. Es zeigte sich, dass im m- wie im p-Phenylendiamin beim Erhitzen mit dem entsprechenden Dinitrobenzol, Glycerin und Schwefelsäure beide Amidogruppen an der Reaction theilnehmen. Da nun bei der Skraup'schen Methode ein Uebergang der Amidogruppe in einen Pyridinring stattfindet, so mussten die entstehenden Körper zwei Pyridinringe enthalten, welche durch einen Benzolkern mit einander verbunden sind.

Der aus m-Phenylendiamin entstehenden Verbindung können zwei verschiedene Formelbilder entsprechen, je nachdem die Ringschliessung von den beiden Amidogruppen aus in derselben oder in verschiedener Richtung erfolgt war. Wir gelangen danach zu den folgenden Formeln:

NH_2 / NH_2 (m-Phenylendiamin) kann geben

I. (N, N) II. (N, N)

Die Formel I. entspricht derjenigen des Phenanthrens, II. der des Anthracens. Es zeigte sich, dass die entstandene Verbindung dem ersten Schema gemäss constituirt war, und der Körper wurde daher von seinen Entdeckern, Skraup und Vortmann, Phenanthrolin benannt.

Als Beweis für die Richtigkeit der Formel I. für das Phenanthrolin dienen die Ergebnisse der Oxydation dieser Verbindung. Wird Phenanthrolin der Einwirkung von Kaliumpermanganat ausgesetzt, so findet eine Sprengung des Benzolkerns statt, und es entsteht eine Dipyridyldicarbonsäure von folgender Constitution:

N

CO_2H

CO_2H N

Eine solche Verbindung kann aber nur aus einem Körper der Formel I. entstehen, während eine nach II. constituirte Substanz keine Dipyridyldicarbonsäure liefern könnte[1]).

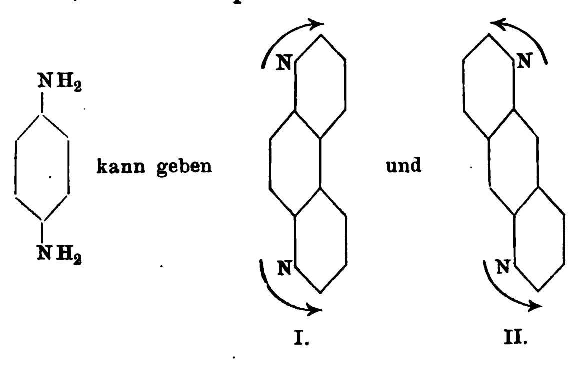
Ein zweiter Beweis beruht auf der Bildung des Phenanthrolins aus ana-Amidochinolin, Nitrobenzol, Glycerin und Schwefelsäure[2]). Hier kann die Schliessung des Pyridinringes nur in einer Richtung erfolgen, wie das durch die folgenden Schemata verdeutlicht wird:

NH_2 N

N kann nur geben N.

ana-Amidochinolin Phenanthrolin

Aus p-Phenylendiamin können sich ebenso wie aus der Metaverbindung zwei verschiedene Körper bilden:



[1]) Skraup u. Vortmann, M. 3, 570. — [2]) Skraup, M. 5, 531.

Auch hier entsteht thatsächlich nur eine Verbindung, für welche die phenanthrenartige Structurformel I. als die richtige erwiesen ist, weshalb der Verbindung der Name Pseudophenanthrolin zuertheilt wurde. Als Constitutionsbeweis lässt sich wiederum die Oxydation des Körpers mit Kaliumpermanganat verwenden, wobei eine Dipyridyldicarbonsäure von der Constitution:

N
CO_2H
CO_2H
N

entsteht.

Aus einer Verbindung der Formel II. könnte sich eine derartige Säure nicht bilden [1]).

Wie das m-Phenylendiamin Phenanthrolin, so liefert das Toluylendiamin der Formel:

NH_2
NH_2
CH_3

Methylphenanthrolin [2]):

N
CH_3 N

Dieselben Producte, wie aus m- und p-Phenylendiamin, entstehen auch aus m- resp. p-Nitranilin beim Behandeln derselben nach der Skraup'schen Methode. Wird m-Nitranilin mit Glycerin, Schwefelsäure und wenig Nitrobenzol erhitzt, so bildet sich, indem eine partielle Reduction der Nitrogruppe des Nitranilins eintritt, als Hauptproduct Phenanthrolin neben einer geringeren Menge eines Oxyphenanthrolins,

---

[1]) Skraup u. Vortmann, M. 4, 569. — [2]) Skraup u. O. W. Fischer. M. 5, 523.

welches man sich aus primär gebildetem ana-Nitrochinolin und Glycerin gemäss folgender Gleichung entstanden denken kann [1]:

Führt man dagegen die Reaction unter Zusatz eines Oxydationsmittels, wie Pikrinsäure, aus, so wird die Reduction der Nitrogruppe vermieden und man erhält m-Nitrochinolin [2].

p-Nitranilin liefert, nach der Skraup'schen Methode behandelt, hauptsächlich p-Nitrochinolin, daneben aber treten geringe Mengen von Pseudophenanthrolin auf [3].

Aus m-Amidochinaldin ist mittelst Glycerin, Nitrophenol und Schwefelsäure eine Base gewonnen worden, welche als α-Methylphenanthrolin aufzufassen ist. Bei der Oxydation liefert sie eine Phenanthrolincarbonsäure, aus der man durch Kohlensäureabspaltung das gewöhnliche Phenanthrolin gewinnt. Den in Rede stehenden Verbindungen kommen also die folgenden Formeln zu:

α-Methylphenanthrolin. α-Phenanthrolincarbonsäure.

Neben dem Methylphenanthrolin bildet sich aus m-Amidochinaldin in geringer Menge eine jenem isomere Base, welcher offenbar die anthracenartige Structur

zukommt, doch ist dieser Körper bisher nicht genauer studirt und nicht benannt worden [4].

[1] La Coste, B. **16**, 674. — [2] Claus u. Stiebel, B. **20**, 1381, 3095. — [3] Bornemann, B. **19**, 2377. — [4] Gerdeissen, B. **22**, 246.

Auch das o-Amidochinaldin lässt sich mittelst der Skraup'schen Methode in eine dem Methylphenanthrolin isomere Base von der folgenden Constitution

überführen [1]).

Die Bezeichnung der chemischen Orte in den Phenanthrolinen und Pseudophenanthrolinen lässt sich am einfachsten in der Weise bewerkstelligen, dass man die beiden Pyridinringe mit 1 und 2 und die in denselben enthaltenen Substituenten demgemäss mit den Zeichen $\alpha_1 \beta_1 \gamma_1$ und $\alpha_2 \beta_2 \gamma_2$ versieht. Die beiden Kohlenstoffatome des Benzolkerns, an denen Substitution stattfinden kann, werden als ms_1 und ms_2 bezeichnet (ms = meso), wo ms_1 dem Pyridinring 1 benachbart ist. Findet die Substitution nur in einem Ringe statt, so können selbstverständlich die Indices 1 und 2 fortfallen.

Phenanthrolin und Pseudophenanthrolin sowie die Methylderivate des ersteren sind starke Basen, welche mit ein und zwei Aequivalenten der Mineralsäuren krystallinische Salze bilden und eine resp. zwei Molekeln der Halogenalkyle zu addiren vermögen.

Phenanthrolin, $C_{12}H_8N_2$, krystallisirt mit 2 Mol. Wasser in langen, weichen Nadeln, die wasserhaltig bei 65,5°, nach vorherigem Trocknen bei 78 bis 78,5° schmelzen; es siedet weit über 360°. Es bildet meist einsäurige Salze; das Pikrat schmilzt bei 238°. Das Monojodmethylat krystallisirt mit 1 Mol. Wasser und färbt sich mit Alkalien roth. Das Platindoppelsalz hat die Formel $[C_{12}H_8N_2(HCl)_2]PtCl_4 + H_2O$. Mit Brom entsteht in der Kälte ein gelbes, krystallinisches Dibromid und das Bromhydrat eines Monobromids; beim Erhitzen bildet sich Dibromphenanthrolin, $C_{12}H_6NBr_2$. Nascirender Wasserstoff führt das Phenanthrolin in ein Gemenge von Tetra- und Octohydrür über.

α-Oxyphenanthrolin, $C_{12}H_7N_2.OH$, schmilzt bei 159 bis 160°; krystallisirt in farblosen, glänzenden Nadeln. Es löst sich in Säuren und in Aetzalkalien, nicht in Carbonaten. Das Platindoppelsalz bildet gelbe Nädelchen und enthält 1 oder $1^1/_2$ Mol. Krystallwasser.

ms-Methylphenanthrolin, $C_{12}H_7N_2.CH_3$, krystallisirt in Prismen vom Schmelzpunkt 95 bis 96°; siedet oberhalb 360°. Das Monochlorhydrat enthält 4 Mol. Krystallwasser, das Platindoppelsalz, $[C_{13}H_{10}N_2(HCl)_2]PtCl_4 + 2H_2O$, das Pikrat schmilzt bei 253°. Bei vorsichtiger Oxydation mit Chromsäure wird das Methylphenanthrolin übergeführt in

ms-Phenanthrolincarbonsäure, $C_{12}H_7N_2.CO_2H$, welche sich in Säuren und Alkalien löst und bei 277° unter Zersetzung schmilzt.

---

[1]) Gerdeissen, B. 22, 253.

α-Methylphenanthrolin, $C_{12}H_7N_2 . CH_3$, krystallisirt mit 3 Mol. Wasser in weissen Nädelchen, die wasserhaltig bei 49 bis 50°, nach dem Trocknen bei 64 bis 65° schmelzen, es siedet oberhalb 360° und besitzt süsslichen Geruch; das Hydrochlorat und das Sulfat enthalten 1 Mol. Wasser, das Chromat bildet rothe, derbe, glänzende Prismen, das Pikrat schwefelgelbe Nädelchen vom Schmelzpunkt 216 bis 217°; das Platindoppelsalz, $(C_{13}H_{10}N_2(HCl)_2)PtCl_4 + H_2O$, ist ein fleischrother Niederschlag. Das Jodäthylat stellt hellbraune, bei 100 bis 110° schmelzende Kryställchen dar. Mit Chromsäure oder Kaliumpermanganat oxydirt bildet das Methylphenanthrolin

α-Phenanthrolincarbonsäure, $C_{12}H_7N_2 . CO_2H$, die mit 1 Mol. Wasser krystallisirt und bei 208 bis 209° schmilzt.

Pseudophenanthrolin, $C_{12}H_8N_2$, bildet weisse Nädelchen vom Schmelzpunkt 173°; destillirt oberhalb 360°; mit Wasser tritt es zu einem in dicken Nadeln krystallisirenden Hydrat, $C_{12}H_8N_2 + 4H_2O$, zusammen. Das Monochlorhydrat krystallisirt mit 2 Mol. Wasser, das Bichlorhydrat wasserfrei. Platindoppelsalz und Chromat enthalten $2^1/_2$ Mol. Krystallwasser. Das Monojodmethylat krystallisirt mit 1 Mol. Wasser in citronengelben Nadeln, das Dijodmethylat enthält gleichfalls 1 Mol. Wasser und stellt rothbraune Tafeln dar. Mit Brom bildet das Pseudophenanthrolin ein Dibromid und ein Tetrabromid, mit Jodjodkalium ein Dijodid.

Anthracenartige Base, $C_{12}H_7N_2 . CH_3$, aus m-Amidochinaldin, krystallisirt mit 4 Mol. Wasser in Nädelchen, die wasserhaltig bei 81 bis 82°, wasserfrei bei 108 bis 109° schmelzen.

Base $C_{12}H_7N_2 . CH_3$ aus o-Amidochinaldin bildet ein zartes, weisses Krystallpulver, enthält 2 Mol. Wasser, schmilzt wasserhaltig bei 53°, wasserfrei bei 75 bis 76°.

ANHANG.

Das Isochinolin und seine Derivate.

In der Einleitung ist bereits hervorgehoben worden, dass die Theorie die Existenz zweier isomerer Chinoline voraussehen lässt, welche sich durch die relative Stellung des in ihnen enthaltenen Stickstoffatoms von einander unterscheiden, wie das durch die beiden folgenden Schemata veranschaulicht wird:

```
      C   C                 C   C
C       C       C     C       C       C

C       C       N     C       C       C
      C   C                 C   N

      I.                    II.
```

Das Schema I. liegt dem gewöhnlichen Chinolin und seinen Derivaten zu Grunde, während sich von dem mit II. bezeichneten Atomskelett die „Isochinoline" ableiten.

Das Isochinolin ist eine dem Chinolin isomere Verbindung, welcher die Formel $C_9 H_7 N$ und die folgende Structur zukommt:

```
        CH   CH
   CH      C      CH

   CH      C      N
        CH   CH
```

Die Bezeichnung der chemischen Orte in den Isochinolinderivaten lässt sich am besten mit enger Anlehnung an die in der Chinolinreihe gebrauchte Nomenclatur in der auf dem folgenden Schema angegebenen Weise ausführen:

Ausser den vom Isochinolin durch Substitution der Wasserstoffatome derivirenden normalen Isochinolinen sind auch ganz wie in der Chinolinreihe Dihydro- und Tetrahydroisochinoline bekannt. Den ersteren liegt einer der beiden folgenden Kerne zu Grunde:

während die Tetrahydroisochinoline sich von dem folgenden Schema ableiten:

Was das Vorkommen des Isochinolins und seiner Derivate betrifft, so hat man dasselbe bis in die neueste Zeit als ein sehr vereinzeltes betrachtet. Das Isochinolin selbst, dessen Existenz im Rohchinolin schon seit längerer Zeit vermuthet wurde, haben Hoogewerff und van Dorp im Jahre 1885 zuerst aus Steinkohlentheerchinolin isolirt. Zu diesem Zwecke wird das rohe Chinolin, welches ausser Chinolin Isochinolin und Chinaldin enthält, mit concentrirter Schwefelsäure behandelt und die entstehenden sauren Sulfate werden alsdann durch Waschen mit Alkohol und Umkrystallisiren von einander getrennt [1]).

In neuester Zeit ist von Goldschmiedt die wichtige Beobachtung gemacht worden, dass eines der im Mohn enthaltenen Alkaloïde, das Papaverin, welches früher als vom gewöhnlichen Chinolin derivirend angesehen wurde, in der That als ein Abkömmling des Isochinolins aufzufassen sei. Damit ist auch gleichzeitig für einige andere dem Papaverin nahestehende Alkaloïde, so namentlich für das Narkotin, wahrscheinlich gemacht, dass ihnen ein Isochinolinkern und nicht, wie man früher annahm, ein Chinolinkern zu Grunde liege [2]).

Synthetisch ist das Isochinolin zuerst im Jahre 1886 von Gabriel dargestellt worden [3]). Derselbe erhielt diese Base auf folgende Weise:

---

[1]) Hoogewerff und van Dorp, R. 4, 125, 285; 5, 305. — [2]) Goldschmiedt, M. 9, 342; Roser, A. 245, 311; 247, 167; 249, 156, 168. — [3]) Gabriel, B. 19, 1653, 2354.

Durch Einwirkung von Ammoniak auf die Phenylessig-o-carbonsäure:

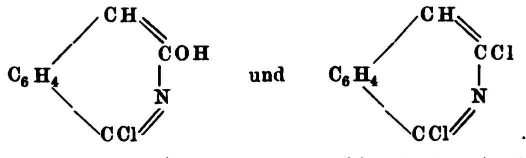
$$C_6H_4\begin{cases} CH_2 . CO_2H \\ CO_2H \end{cases},$$

entsteht das Homo-o-phtalimid, welches dem Phtalimid analog constituirt ist und als ein Derivat des Isochinolins und zwar als ein α-β-Diketotetrahydroisochinolin:

```
       CH     CH2
  CH //  \ C /   \ CO
    |     ||      |
  CH \\  / C \   / NH
       CH      CO
```

aufgefasst werden kann.

Zur Ueberführung des Homo-o-phtalimids in Isochinolin erhitzt man ersteres im geschlossenen Rohr mit Phosphoroxychlorid auf 150 bis 170°; dabei bilden sich neben einander zwei Verbindungen:



α-Chlor-β-oxyisochinolin α-β-Dichlorisochinolin

Wird das Dichlorisochinolin mit Jodwasserstoff und Phosphor auf 200° oder mit Jodwasserstoffsäure allein auf 230° erhitzt, so findet ein Ersatz beider Chloratome durch Wasserstoff statt und man erhält Isochinolin.

Homo-o-phtalimid lässt sich auch direct in Isochinolin umwandeln, und zwar dadurch, dass man es mit Zinkstaub gemengt der trockenen Destillation unterwirft, eine Methode, welche ja auch in der Chinolinreihe oft angewandt wird, um sauerstoffhaltige Körper in sauerstofffreie überzuführen [1]).

Diese beiden Methoden zur Gewinnung von Isochinolin führen, wenn man sie auf alkylsubstituirte Homo-o-phtalimide anwendet, zur Entstehung der homologen Isochinoline; so bildet sich aus dem Methylhomo-o-phtalimid:

$$C_6H_4\begin{cases} CH(CH_3) . CO \\ CO \end{cases}NH,$$

mit Phosphoroxychlorid zunächst α-β-Dichlor-γ-methylisochinolin, aus Aethylhomo-o-phtalimid α-β-Dichlor-γ-äthylisochinolin [2]). Diese alkylirten

[1]) Le Blanc, B. 21, 2299. — [2]) Gabriel, B. 20, 2499.

Homo-o-phtalimide entstehen durch Einwirkung von Jodalkyl und Natriumalkoholat auf das Nitril der Homo-o-phtalsäure und Behandlung der entstandenen alkylirten Nitrile der Form:

$$C_6H_4\begin{cases} CHR.CN \\ CN \end{cases},$$

mit Schwefelsäure, wobei sie unter Aufnahme von Wasser in Alkylhomo-o-phtalimide übergehen.

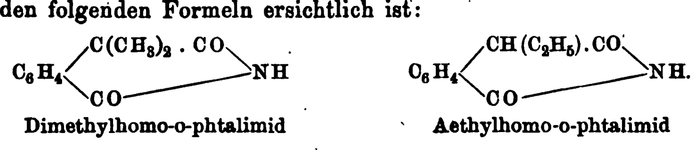
Behandelt man das Homo-o-phtalimid selbst mit Halogenalkylen und Natrium, so treten gleichzeitig zwei Alkyle in dasselbe ein, und zwar unter Ersatz der Wasserstoffatome der Methylengruppe, man erhält also Körper der Formel:

$$C_6H_4\begin{cases} CR_2.CO \\ CO \end{cases}NH.$$

Durch weitere Alkylirung erzielt man ein nochmaliges Eintreten von Alkyl und gelangt so zu Trialkylhomo-o-phtalimiden [1]):

$$C_6H_4\begin{cases} CR_2.CO \\ CO \end{cases}NR.$$

Das in dieser Weise gewonnene Dimethylhomo-o-phtalimid, welches bei der Einwirkung von Phosphoroxychlorid nicht ohne eine tiefgreifende Atomverschiebung ein normales Isochinolin liefern kann, da das γ-Kohlenstoffatom zweifach substituirt ist, scheint bei der genannten Reaction zunächst in Aethylhomo-o-phtalimid übergeführt zu werden, indem die Gruppe $C(CH_3)_2$ (Isopropyl) in $CH.C_2H_5$ (Normalpropyl) übergeht, wie aus den folgenden Formeln ersichtlich ist:



Dimethylhomo-o-phtalimid Aethylhomo-o-phtalimid

Letztere Verbindung bildet dann in normaler Weise in α-β-Dichlor-γ-äthylisochinolin [2]).

Eigenthümlich verhält sich auch das Dimethyl- sowie das Trimethylhomo-o-phtalimid bei der Destillation über Zinkstaub. Hierbei geben diese beiden Körper γ-Methylisochinolin, indem eine resp. zwei Methylgruppen spontan abgespalten werden [3]).

Aehnlich der Bildung des Dichlor- resp. Chloroxyisochinolins aus Homo-o-phtalimid ist die Entstehung des α-Chlor- und des α-γ-Dichlor-β-phenylisochinolins aus Isobenzalphtalimidin.

Der letztgenannte Körper, welchem die Formel:

---

[1]) Gabriel, B. 19, 2363; 20, 1198. Pulvermacher, B. 20, 2492. — [2]) Gabriel, B. 20, 1205. — [3]) Le Blanc, B. 21, 2300.

$$C_6H_4\left\langle\begin{array}{l} CH = C.C_6H_5 \\ \quad\quad\quad\;\; | \\ \quad\quad\quad\;\; NH \\ CO - \end{array}\right.$$

zukommt, und den man mithin auch als α-Keto-β-phenyldihydroisochinolin bezeichnen kann, entsteht aus dem ihm entsprechenden Phtalid, dem Isobenzalphtalid, durch Einwirkung alkoholischen Ammoniaks. Wird diese Verbindung mit Phosphortrichlorid oder besser mit Phosphoroxychlorid erhitzt, so bildet sie α-Chlor-β-phenylisochinolin, dessen Entstehung man sich am einfachsten in der Weise vorstellen kann, dass zunächst durch Ersatz des Sauerstoffs durch zwei Chloratome ein Dichlorid der Formel:

$$C_6H_4\left\langle\begin{array}{l} CH = C.C_6H_5 \\ \quad\quad\quad\;\; | \\ \quad\quad\quad\;\; NH \\ CCl_2 - \end{array}\right.$$

entsteht, welches durch Abspaltung von Chlorwasserstoff in

$$C_6H_4\left\langle\begin{array}{l} CH = C.C_6H_5 \\ \quad\quad\quad\;\; | \\ \quad\quad\quad\;\; N \\ CCl = \end{array}\right.$$

übergeht.

Erhitzt man dagegen das Isobenzalphtalimidin mit Phosphorpentachlorid, so findet ausser der soeben erwähnten Reaction auch noch ein Ersatz des γ-Wasserstoffatoms durch Chlor statt und man erhält:

$$C_6H_4\left\langle\begin{array}{l} CCl = C.C_6H_5 \\ \quad\quad\quad\;\; | \\ \quad\quad\quad\;\; N \\ CCl = \end{array}\right.$$

α-γ-Dichlor-β-phenylisochinolin [1]).

Wie bereits oben erwähnt wurde, ist das Papaverin gleichfalls als ein Derivat des Isochinolins anzusehen und soll dasselbe daher nebst seinen Umwandlungsproducten an dieser Stelle etwas eingehender besprochen werden.

Die Constitution des Papaverins, welchem die Bruttoformel $C_{20}H_{21}NO_4$ zukommt, ist durch das Studium seiner Oxydationsproducte aufgeklärt worden. Diese Constitution lässt sich durch die folgende Formel wiedergeben:

---

[1]) Gabriel, B. 18, 3470; 19, 830.

C.OCH$_3$
CH C.OCH$_3$
CH CH
C
CH$_2$
C CH
N C C.OCH$_3$
CH C C.OCH$_3$
CH CH

Man kann also das Papaverin auffassen als ein m-p-Dimethoxy-α-isochinolyl-m-p-dimethoxyphenylmethan.

Behandelt man eine saure Lösung des Papaverins mit Kaliumpermanganat, so wird nur die Methylengruppe angegriffen und in Carbonyl umgewandelt. Dem entstehenden Körper kommt also die Formel $C_{20}H_{19}NO_5$ zu; derselbe ist Papaveraldin benannt worden.

Wird das Papaveraldin weiterer Oxydation ausgesetzt, so findet eine Sprengung des dem Isochinolinkerne angehörigen Benzolringes statt und man erhält eine Säure von der Constitution:

OCH$_3$
OCH$_3$
CO
N CO$_2$H
CO$_2$H

welche als Papaverinsäure bezeichnet worden ist. Beim Erhitzen geht sie unter Abspaltung einer Molekel Kohlensäure in eine Monocarbonsäure, die Pyropapaverinsäure, über.

Anders verläuft die Oxydation mit Kaliumpermanganat in alkalischer Lösung. Hierbei findet eine Spaltung der Papaverinmolekel an der Methylengruppe statt und es entsteht, je nachdem diese Methylengruppe am Benzol- oder am Isochinolinkern haften bleibt, entweder

OCH$_3$
OCH$_3$

und

CO$_2$H
N OCH$_3$
OCH$_3$

Brenzcatechindimethyläther

m-p-Dimethoxy-α-isochinolincarbonsäure

oder

OCH_3 / OCH_3 / CO_2H und N / OCH_3 / OCH_3

Veratrumsäure — m-p-Dimethoxyisochinolin

Die m-p-Dimethoxy-α-isochinolincarbonsäure geht bei der weiteren Einwirkung des Oxydationsmittels über einerseits in:

CO_2H / N / CO_2H / CO_2H und andererseits in CO_2H / OCH_3 / OCH_3 / CO_2H

α-β-γ-Pyridintricarbonsäure — Metahemipinsäure

An Stelle der letztgenannten Säure erhält man bei vorsichtig geleiteter Oxydation zunächst deren Imid:

CO / NH / OCH_3 / OCH_3 / CO

Metahemipinimid

Das Dimethoxyisochinolin giebt durch Spaltung des Pyridinkerns dieselben Producte wie seine Carbonsäure, durch Aboxydation des Benzolkerns dagegen entsteht an Stelle der Pyridintricarbonsäure β-γ-Pyridindicarbonsäure oder Cinchomeronsäure [1]).

In ihrem allgemeinen chemischen Verhalten zeigen die Isochinoline vielfache Aehnlichkeit mit den gewöhnlichen Chinolinen; wie diese, stellen sie tertiäre Basen dar, welche mit Säuren Salze bilden. Die Lösungen dieser Salze geben mit Metallsalzlösungen ähnliche, schwer lösliche Doppelverbindungen, wie wir sie in der Chinolinreihe kennen gelernt haben.

Als tertiäre Basen vermögen die Isochinoline ferner mit Halogenalkylen zu Ammoniumsalzen zusammenzutreten. Durch siedende Kalilauge werden diese Salze zersetzt und es entstehen Ammoniumhydroxyde der Form:

N.R.OH,

---

[1]) Goldschmiedt, M. 6, 372, 667, 954; 7, 485; 8, 510; 9, 327, 349, 762, 778.

welche grösstentheils unter Abspaltung von Wasser in Ammoniumoxyde:

N.R,O.R.N

übergehen [1]).

Bei der Oxydation des Isochinolins in saurer Lösung entstehen gleichzeitig Phtalsäure und Cinchomeronsäure [2]):

N

CO_2H CO_2H

CO_2H CO_2H N

Es wird also gleichzeitig der Benzolring sowohl als auch der Pyridinring angegriffen, während aus Chinolin nur unter Zerstörung des Benzolkerns Chinolinsäure entsteht.

Die Halogenalkyladditionsproducte des Isochinolins dagegen verhalten sich ganz ähnlich den entsprechenden Verbindungen der Chinolinreihe; hier wird in beiden Fällen bei der Oxydation der Pyridinring aufgespalten. Die Chinolinalkylhalogene liefern dabei alkylirte Formylanthranilsäuren der Formel:

CO_2H

NR.CHO ,

aus den Isochinolinderivaten entstehen alkylirte Phtalimide [3]):

CO

NR.

CO

Auch das Papaverin und seine Verbindungen mit Halogenalkylen verhalten sich dieser Regel entsprechend, wie aus den oben beschriebenen Oxydationsversuchen hervorgeht [4]). Das Isochinolin selbst liefert bei

---

[1]) Vergl. auch Stransky, M. 9, 751; v. Seutter, M. 9, 1035. Claus u. Hüetlin, B. 18, 1576. Claus u. Edinger, J. 38, 491. — [2]) Hoogewerff u. van Dorp, R. 4, 285. — [3]) Goldschmiedt, M. 9, 675. — [4]) Goldschmiedt, M. 9, 328. Goldschmiedt u. Ostersetzer, M. 9, 762.

der Oxydation in neutraler Lösung gleichfalls nur Phtalimid [1]. Nach dem Gesagten erscheint die Oxydation in neutraler Lösung als das geeignetste Mittel, um zu erfahren, ob eine Verbindung einen Isochinolinkern in ihrer Molekel enthält.

Eine weitere Analogie der Isochinoline mit den Chinolinen zeigt sich darin, dass in beiden Reihen die in der α-Stellung befindlichen Substituenten eine besonders grosse Beweglichkeit im Vergleich mit den an irgend einer anderen Stelle stehenden substituirenden Gruppen besitzen. So werden in den α-β- resp. α-γ-Dichlorisochinolinen bei der Einwirkung reducirender Agentien stets zunächst die in der α-Stellung befindlichen Chloratome durch Wasserstoff ersetzt [2], ferner lassen sich diese letzteren auch gegen Alkoxylgruppen austauschen, wenn man auf die betreffenden Verbindungen mit Natriumalkoholaten einwirkt [3].

Endlich gehen die Isochinoline beim Erhitzen mit Alkohol und Natrium ganz wie die Chinoline in Tetrahydroproducte über, indem die vier hinzutretenden Wasserstoffatome im Pyridinringe fixirt werden [4]. Auch in dieser Beziehung verhält sich das Papaverin den übrigen Isochinolinderivaten ganz analog [4].

Die Bildung von Isochinolinroth aus Isochinolin, Chinaldin und Benzotrichlorid ist bereits im Früheren besprochen worden. Die Erkennung der Betheiligung des Isochinolins bei der Bildung des Isochinolinroths, welches nach einer der beiden folgenden Formeln zusammengesetzt ist:

$$C_6H_5 . \underset{Cl}{C}\begin{cases} C_9H_6N \\ C_9H_5N . CH_3 \end{cases} \quad \text{oder} \quad C_6H_5 . \underset{Cl}{C}\begin{cases} C_9H_6N \\ CH_2 . C_9H_6N \end{cases}$$

hat den Anlass zur Aufsuchung des Isochinolins im Steinkohlentheerchinolin gegeben [5].

Isochinolin, C_9H_7N.

Das **Isochinolin** stellt eine farblose, bei 236 bis 236,5° siedende, chinolinartig riechende Flüssigkeit dar, welche in der Kälte zu einer strahligkrystallinischen Masse vom Schmelzpunkt 20 bis 22° erstarrt. Es ist mit Wasserdämpfen flüchtig. Das **Pikrat** bildet goldgelbe Nadeln und schmilzt bei 222°. Das **Platindoppelsalz** krystallisirt mit 2 Mol. Wasser in röthlichgelben Nadeln, die bei 263 bis 264° (246 bis 248°) ungenau schmelzen. Das **Jodäthylat** bildet goldgelbe Blättchen vom Schmelzpunkt 147 bis 148°. Das **Chlorbenzylat** krystallisirt schwierig in Prismen. **Isochinolinphenacylbromid** bildet Prismen vom Schmelzpunkt 205°.

---

[1] Goldschmiedt, M. 9, 343. — [2] Gabriel, B. 18, 3475; 19, 1655, 2356. — [3] Gabriel, B. 19, 835, 2357, 2358. — [4] Gabriel, B. 18, 3479. Goldschmiedt, M. 7, 500. — [5] Jacobsen, B. 15, 2646. O. Fischer, B. 15, 721. Hofmann, B. 20, 1. Actiengesellschaft für Anilinfabrikation, D. R.-P. 40420; B. 20, 618, Ref. Vogel, D. R.-P. 39779; B. 20, 620, Ref.

Monoderivate.

β-Chlorisochinolin, $C_9H_6N.Cl$, krystallisirt in Nadeln; schmilzt bei 47 bis 48° und siedet bei 280 bis 281°; es bildet mit Säuren Salze.

γ-Methylisochinolin, $C_9H_6N.CH_3$, ist auch in der Kälte flüssig; es siedet bei 256°; das Pikrat krystallisirt in feinen, verfilzten Nadeln vom Schmelzpunkt 194 bis 195°; das Platindoppelsalz bildet bräunlichrothe Krystalle, die bei 253,5° schmelzen.

γ-Aethylisochinolin, $C_9H_6N.C_2H_5$ (aus Dimethylhomo-o-phtalimid), ist krystallinisch; schmilzt bei 63,5 bis 65° und siedet bei 274 bis 275°; es riecht chinolinartig. Das Platindoppelsalz krystallisirt mit 2 Mol. Wasser in orangegelben, flachen Nadeln; das Chromat bildet orangerothe, glänzende Nadeln.

β-Phenylisochinolin, $C_9H_6N.C_6H_5$, krystallisirt in rhombischen Blättchen, welche bei 103 bis 105° schmelzen; mit Wasserdämpfen ist es langsam flüchtig. Das Platindoppelsalz bildet orangeröthliche, feine, spitze Nädelchen, das Jodhydrat glänzende, schwefelgelbe Nadeln.

Biderivate.

m-p-Dioxyisochinolin, $C_9H_5N(OH)_2$; nur der Dimethyläther ist bekannt; derselbe bildet ein Chlorhydrat, das mit 3 Mol. Wasser in Spiessen krystallisirt; das Pikrat schmilzt bei 218 bis 220°; das Chromat bildet hellgelbe Nadeln.

α-Chlor-β-oxyisochinolin, $C_9H_5N.OH.Cl$, bildet lange, derbe, bei 195 bis 197° schmelzende Nadeln; es löst sich in fixen Alkalien, nicht in Ammoniak. Der Methyläther stellt schneeweisse, angenehm fruchtartig riechende Krystalle dar, die bei 66 bis 67° schmelzen.

β-Chlor-α-oxyisochinolin, $C_9H_5N.OH.Cl$, ist nur in seinen Aethern bekannt. Der Methyläther bildet derbe Nadeln vom Schmelzpunkt 73 bis 74°, der Aethyläther breite, lange Nadeln vom Schmelzpunkt 37 bis 37,5°.

α-β-Dichlorisochinolin, $C_9H_5N.Cl_2$, krystallisirt in langen, flachen Nadeln vom Schmelzpunkt 122 bis 123°; ist sublimirbar, siedet bei 305 bis 307°; es riecht süsslich und besitzt keine basischen Eigenschaften.

α-Oxy-β-phenylisochinolin, $C_9H_5N.OH.C_6H_5$; der Aethyläther krystallisirt in flachen, farblosen Nadeln vom Schmelzpunkt 45 bis 46°, er ist eine schwache Base.

β-Chlor-γ-äthylisochinolin, $C_9H_5N.Cl.C_2H_5$, schmilzt bei 78 bis 80°; es ist eine schwache Base, deren Salze durch Wasser zersetzt werden.

α-Chlor-β-phenylisochinolin, $C_9H_5N.Cl.C_6H_5$, bildet feine, flache, spitzige Nadeln vom Schmelzpunkt 77 bis 78°.

γ-Chlor-β-phenylisochinolin, $C_9H_5N.Cl.C_6H_5$, krystallisirt in diamantglänzenden, kurzen, bei 68 bis 70° schmelzenden Säulchen; das Chlorhydrat bildet wasserklare Kryställchen.

γ-Amido-β-phenylisochinolin, $C_9H_5N.NH_2.C_6H_5$, krystallisirt in gelblichen Blättchen und Nadelbüscheln; schmilzt etwas über 100°. Das Jodhydrat bildet gelbe Krystalle.

Triderivate.

α-β-Dichlor-γ-methylisochinolin, $C_9H_4N.Cl_2.CH_3$, bildet lange, flache Nadeln vom Schmelzpunkt 101 bis 102°.

α-β-Dichlor-γ-äthylisochinolin, $C_9H_4N.Cl_2.C_2H_5$, stellt lange, fast farblose Nadeln dar, die bei 165 bis 166° schmelzen.

α-γ-Dichlor-β-phenylisochinolin, $C_9H_4N.Cl_2.C_6H_5$, schmilzt bei 162 bis 163°.

α-Chlor-β-oxy-γ-methylisochinolin, $C_9H_4N.Cl.OH.CH_3$, krystallisirt in Nadeln vom Schmelzpunkt 224°; in Alkalien ist es löslich.

α-Methoxy-γ-chlor-β-phenylisochinolin, $C_9H_4N.OCH_3.Cl.C_6H_5$, bildet derbe, farblose Krystallnadeln vom Schmelzpunkt 76°; es ist eine schwache Base, deren Salze durch Wasser zersetzt werden.

α-Oxy-γ-nitro-β-phenylisochinolin, $C_9H_4N.OH.NO_2.C_6H_5$, bildet kleine, gelbe, derbe Krystalle, die bei 225° sintern, bei 245° schmelzen; es löst sich in Alkalien. Der Methyläther bildet schwefelgelbe, platte, bei 167 bis 169° schmelzende Krystalle.

α-Oxy-γ-amido-β-phenylisochinolin, $C_9H_4N.OH.NH_2.C_6H_5$, krystallisirt in kugeligen, aus kleinen, gelben Nadeln bestehenden Gebilden, welche bei 180° sintern, bei 190° schmelzen. Der Körper löst sich beim Kochen mit Alkalien mit gelber Farbe auf.

α-Chlor-γ-nitro-β-phenylisochinolin, $C_9H_4N.Cl.NO_2.C_6H_5$, krystallisirt in kurzen, gelben Nadeln oder Säulen vom Schmelzpunkt 155 bis 156°, riecht moschusähnlich.

m-p-Dioxy-α-isochinolincarbonsäure, $C_9H_4N(OH)_2CO_2H$, stellt ein gelbes Pulver dar, welches bei 221° schmilzt.

m-p-Dimethoxy-α-isochinolincarbonsäure, $C_9H_4(OCH_3)_2CO_2H$, krystallisirt mit 2 Mol. Wasser in Nadeln, schmilzt bei 200 bis 205°; ihr Chlorhydrat krystallisirt mit 2 Mol. Wasser in seideglänzenden Nadeln; bei 210° geht die Säure in Dimethoxyisochinolin über.

Papaverin, $C_{20}H_{21}NO_4$, bildet bei 147° schmelzende, rhombische Prismen, dreht nicht die Polarisationsebene des Lichts, wirkt schlaferregend; beim Erwärmen mit Schwefelsäure entsteht eine dunkelviolette Färbung. Das Jodhydrat schmilzt bei 200°, das Pikrat stellt quadratische, gelbe Tafeln vom Schmelzpunkt 179° dar; das Platindoppelsalz krystallisirt mit 2 Mol. Wasser und schmilzt bei 198°. Das Jodmethylat krystallisirt mit 4 Mol. Wasser, schmilzt bei 55 bis 60°, getrocknet bei 195°. Das Bromäthylat enthält 2½ Mol. Wasser, krystallisirt rhombisch; Papaverinäthyloxyd stellt prismatische Tafeln vom Schmelzpunkt 72° dar; das Papaverinbenzyloxyd bildet bei 165° schmelzende Nadeln; Papaverinmethylhydroxyd krystallisirt in grünlichgelben Nadeln vom Schmelzpunkt 215°. Durch Abspaltung von vier Methylgruppen aus dem Papaverin erhält man

Papaverolin, $C_{16}H_{13}NO_4$; das Jodhydrat krystallisirt mit 2 Mol. Wasser in weissen Nadeln.

Papaveraldin, $C_{20}H_{19}NO_5$, bildet ein gelbliches Krystallmehl, schmilzt bei 210°, löst sich in Säuren und Alkalien. Das Pikrat stellt hellgelbe, bei 208 bis 209° schmelzende Nädelchen dar; das Jodmethylat krystallisirt mit 2 Mol. Wasser in Prismen vom Schmelzpunkt 135°; das Bromäthylat bindet 3 Mol. Krystallwasser und schmilzt oberhalb 270°. Das Oxim stellt bei 205° schmelzende Nadeln dar.

Dihydroisochinolinderivate.

α-Keto-β-chlordihydroisochinolin, $C_9H_6N.O.Cl$, krystallisirt in feinen Nadeln, die bei 218 bis 220° schmelzen; das n-Methylderivat schmilzt bei 111 bis 112°.

α-Keto-β-phenyldihydroisochinolin, Isobenzalphtalimidin, $C_9H_6N.O.C_6H_5$, bildet demantglänzende, asymmetrische Nadeln vom Schmelzpunkt 197°.

α-Keto-γ-chlor-β-phenyldihydroisochinolin, $C_9H_5N.O.Cl.C_6H_5$, bildet feine, seideglänzende Nadeln vom Schmelzpunkt 211 bis 212°; es löst sich nicht in Alkalien.

Tetrahydroisochinolinderivate.

β-Phenyltetrahydroisochinolin, $C_9H_{10}N.C_6H_5$, bildet glasglänzende Krystalle vom Schmelzpunkt 45 bis 48°.

Tetrahydropapaverin, $C_{20}H_{25}NO_4$, krystallisirt in feinen, bei 200 bis 201° schmelzenden Nadeln; das Chlorhydrat bindet 3 Mol. Krystallwasser, schmilzt bei 290° und stellt monokline Prismen dar; das Sulfat enthält 7, das Oxalat 6 Mol. Wasser; das Pikrat schmilzt bei 270°; das Platindoppelsalz bildet hellgelbe Nädelchen mit 3 Mol. Krystallwasser.

α-β-Diketotetrahydroisochinolin, Homo-o-phtalimid, $C_9H_7N.O_2$, krystallisirt in farblosen Nädelchen vom Schmelzpunkt 233° und ist unzersetzt destillirbar; mit Benzaldehyd reagirt es unter Wasseraustritt und Bildung von Benzalhomo-o-phtalimid, $C_9H_5N.O_2.C_7H_6$, einer in Nadeln krystallisirenden, bei 173 bis 174° schmelzenden Verbindung. Mit Diazobenzolchlorid entsteht Homo-o-phtalimidazobenzol, $C_9H_6NO_2.N_2C_6H_5$, welches orangegelbe Nadeln vom Schmelzpunkt 258 bis 260° darstellt.

α-β-Diketo-n-methyltetrahydroisochinolin, n-Methylhomo-o-phtalimid, $C_9H_6N.O_2.CH_3$, krystallisirt in langen, farblosen Nadeln vom Schmelzpunkt 123°, siedet bei 314 bis 318°.

α-β-Diketo-γ-methyltetrahydroisochinolin, α-Methylhomo-o-phtalimid, $C_9H_6N.O_2.CH_3$, bildet derbe, glänzende Säulchen, schmilzt bei 145° und ist unzersetzt sublimirbar.

α-β-Diketo-γ-γ-dimethyltetrahydroisochinolin, Dimethylhomo-o-phtalimid, $C_9H_5N.O_2.(CH_3)_2$, stellt lange, gezahnte Nadeln vom Schmelzpunkt 119 bis 120° dar, siedet bei 318,5°.

α-β-Diketo-n-γ-γ-trimethyltetrahydroisochinolin, Trimethylhomo-o-phtalimid, $C_9H_4N.O_2.(CH_3)_3$, schmilzt bei 102 bis 103° und siedet bei 294,5°.

α-β-Diketo-n-äthyltetrahydroisochinolin, n-Aethylhomo-o-phtalimid, $C_9H_6N.O_2.C_2H_5$, krystallisirt in gelblichen Nadeln vom Schmelzpunkt 105°. Die Benzalverbindung, $C_9H_4N.O_2.C_2H_5.C_7H_6$, bildet sternförmig gruppirte, gelbliche Nadeln vom Schmelzpunkt 97°. Das Azobenzolderivat, $C_9H_5N.O_2.C_2H_5.N_2C_6H_5$, gelbe Nadeln vom Schmelzpunkt 139°.

α-β-Diketo-γ-äthyltetrahydroisochinolin, α-Aethylhomo-o-phtalimid, $C_9H_6N.O_2.C_2H_5$, stellt farblose, bei 97 bis 99° schmelzende Nadeln dar.

α-β-Diketo-γ-γ-diäthyltetrahydroisochinolin, Diäthylhomo-o-phtalimid, $C_9H_5N.O_2.(C_2H_5)_2$, krystallisirt in weissen Blättchen vom Schmelzpunkt 144°.

α-β-Diketo-n-γ-γ-triäthyltetrahydroisochinolin, Triäthylhomo-o-phtalimid, $C_9H_4N.O_2.(C_2H_5)_3$, schmilzt bei 50° und siedet bei 308 bis 309°; es zerfliesst in allen Lösungsmitteln.

α-β-Diketo-n-benzyltetrahydroisochinolin, n-Benzylhomo-o-phtalimid, $C_9H_6N.O_2.C_7H_7$, bildet gelblichgrüne Krystalle vom Schmelzpunkt 127°.

α-β-Diketo-γ-γ-Dibenzyltetrahydroisochinolin, Dibenzylhomo-o-phtalimid, $C_9H_5N.O_2.(C_7H_7)_2$, krystallisirt in gelben Blättchen vom Schmelzpunkt 174°.

α-β-Diketo-n-γ-γ-tribenzyltetrahydroisochinolin, Tribenzylhomo-o-phtalimid, $C_9H_4N.O_2.(C_7H_7)_3$, bildet gelblichweisse Blättchen vom Schmelzpunkt 109°.

ALPHABETISCHES SACHREGISTER.

A.

B.

C.

D.

N.

O.

P.

S.

T.

V.

X.




C401 Reissert, A.
R37 Das Chinolin.
1889
41809
NAME
DATE DUE

